

PVDF ULTRAFILTRATIONSMEMBRANEN MIT MAßGESCHNEIDERTER  
TRENNLEISTUNG DURCH EINSATZ VON  
PEO-*B*-PMMA DIBLOCK COPOLYMEREN

DISSERTATION

Zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften

- Dr. rer. nat -

VORGELEGT VON:

**JENS MEYER**

GEBOREN AM 11.10.1986 IN KAMP-LINTFORT

Angefertigt am  
Lehrstuhl für Technische Chemie II  
der  
Universität Duisburg-Essen

Essen 2018



Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Oktober 2013 bis Januar 2017 unter Anleitung von Prof. Dr. Mathias Ulbricht am Lehrstuhl für Technische Chemie II der Universität Duisburg-Essen angefertigt.

Datum der Disputation: 25.04.2018

Erstgutachter: Prof. Dr. Mathias Ulbricht

Zweitgutachter: Prof. Dr. Christian Mayer

Vorsitzender: Dr. Jochen Niemeyer

Viele Menschen haben mich in meinem Studium und bei der Anfertigung dieser Arbeit unterstützt, oder beides erst möglich gemacht. Euch allen möchte ich an dieser Stelle von Herzen danken:

Prof. Dr. Mathias Ulbricht, der mich nicht nur für die Dauer der Promotion, sondern auch schon für die Bachelor-, Vertiefungs- und Masterarbeit in seinen Arbeitskreis aufgenommen hat, immer für hilfreiche Diskussionen zur Verfügung stand und durch die Ermöglichung zahlreicher Konferenzbesuche, die Veranstaltung von Kolloquien und Initiation von Industriekooperationen stets zu einem „Blick über den Tellerrand“ ermuntert hat.

Prof. Dr. Christian Mayer, der sich freundlicherweise dazu bereit erklärt hat, die Rolle des Zweitgutachters zu übernehmen – vielen Dank!

Die Studenten, Mitarbeiter und Auszubildenden der Arbeitsgruppe Technische Chemie II – danke für das tolle Klima, die vielen Gespräche, sowohl die fachlichen, als auch die weniger fachlichen. Es war eine wunderbare Zeit mit euch!

Ganz besonders möchte ich mich bei meinen Eltern und meiner Schwester bedanken. Nicht nur, weil ihr mich zum Studium ermutigt, beziehungsweise es ermöglicht habt, sondern auch, weil ich mich in jeder Lebenslage auf euren Rückhalt verlassen konnte. Es tut gut, euch stets an meiner Seite zu wissen.

Das gleiche gilt natürlich auch für meine Freundin Sara Hahn. Du hast -nicht nur während der Anfertigung dieser Arbeit- sehr viel Geduld mit mir bewiesen und schaffst es immer, mich wieder aufzuheitern, egal was auch passiert. Du weißt, was mir deine Unterstützung bedeutet.



## I. ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

<b><math>^1\text{H-NMR}</math></b>	Protonen-Kernspinresonanzspektroskopie
<b>AFM</b>	Rasterkraftmikroskop (Eng. atomic force microscope)
<b>ATR-IR</b>	Abgeschwächte Totalreflektions-Infrarotspektroskopie
<b>ATRP</b>	Atom Transfer Radikalpolymerisation
<b>BSA</b>	Rinderalbumin (engl. bovine serum albumin)
<b>CF</b>	Cross-Flow Filtrationsmodus
<b>DCM</b>	Dichlormethan
<b>DE</b>	Dead-End Filtrationsmodus
<b>EIPS</b>	Verdampfungs-induzierte Phaseninversion (engl. evaporation induced phase separation)
<b>GPC</b>	Gelpermeationschromatographie
<b>MMA</b>	Methylmethacrylat
<b>MWCO</b>	Molecular weight cut-off: kleinste Molmasse einer Testsubstanz (hier Dextran), die von einer Membran zu 90 % zurückgehalten wird
<b>NIPS</b>	Nichtlösemittel-induzierte Phaseninversion (engl. nonsolvent-induced phase separation)
<b>NMP</b>	N-Methylpyrrolidon
<b>PDI</b>	Polydispersitätsindex
<b>PEG</b>	Polyethylenglykol
<b>PEO</b>	Polyethylenoxid
<b>PEO-<i>b</i>-PMMA</b>	Polyethylenoxid-block-Polymethylmethacrylat Diblock Copolymer
<b>PEO-Br</b>	Polyethylenoxid Makroinitiator
<b>PMDETA</b>	N,N,N',N'',N''-Pentamethyldiethylentriamin
<b>PMMA</b>	Polymethylmethacrylat
<b>PVDF</b>	Polyvinylidenfluorid
<b>PVP</b>	Polyvinylpyrrolidon
<b>THF</b>	Tetrahydrofuran
<b>TOC</b>	Gesamter organischer Kohlenstoff (engl. total organic carbon)
<b>UF</b>	Ultrafiltration
<b>VIPS</b>	Nichtlösemitteldampf-induzierte Phaseninversion (engl. vapour induced phase separation)

## II. ZUSAMMENFASSUNG

In dieser Arbeit wurde das amphiphile Diblock Copolymer Polyethylenoxid-*block*-Polymethylmethacrylat (PEO-*b*-PMMA) hergestellt und sein Einsatz als funktionelles Additiv in Ultrafiltrationsmembranen aus Polyvinylidenfluorid (PVDF) untersucht. Ursprünglich sollte das Copolymer ausschließlich die Hydrophilie der Membranoberfläche erhöhen, wodurch eine Verringerung des Foulings während des Betriebs erwartet wurde. Dieser erwartete Nutzen wurde durch Foulingexperimente mit Blumenerdeextrakt überprüft, wobei bestätigt werden konnte, dass die Bestandteile des Extraktes erheblich weniger an Membranen haften konnten, die das Copolymer enthielten, als an vergleichbaren Membranen ohne Copolymer. Eine nahezu vollständige Regenerierung sehr stark von Fouling beeinträchtigter Membranproben, die das Copolymer enthielten, war in kurzer Zeit und nur durch Spülen mit Wasser möglich.

Zusätzlich wurde herausgefunden, dass es möglich ist Copolymermizellen zu erzeugen, wenn der PEO Block durch spezielle Metallsalze komplexiert wird. Bei Zugabe dieser Salze und geringer Mengen Wasser konnten mittels dynamischer Lichtstreuung (DLS) sowie Rheologie deutliche Anzeichen für die Ausbildung von Mizellen gefunden werden, die nicht erhalten wurden, wenn andere Salze verwendet wurden. Dieses Verhalten wurde daraufhin durch Protonen-Kernspinresonanzspektroskopie ( $^1\text{H}$ -NMR) weiter untersucht. Es wurde beobachtet, dass alle Salze, die in den vorangegangenen Experimenten die Bildung von Mizellen auslösen konnten, selektiv einen Komplex mit dem PEO Block bildeten, was anhand einer Tieffeldverschiebung des PEO Peaks zu erkennen war. Gleichzeitig wurde eine Verbreiterung des Peaks beobachtet, die für die Bildung von Mizellen mit einem PEO Kern erwartet wurde. Bei Zugabe von Lithiumbromid, einem Salz, durch das die Bildung von Mizellen nicht ausgelöst werden konnte, wurde hingegen beobachtet, dass Komplexe mit beiden Blöcken gebildet wurden. Eine Peakverbreiterung trat hierbei nicht auf. Aus den Experimenten wurde geschlossen, dass die selektive Komplexierung des PEO Blocks als zusätzliche Triebkraft für die Bildung von (PEO-Kern, PMMA-Korona) Mizellen fungierte, die ansonsten in einem nicht-selektiven Lösemittel nicht gebildet worden wären.

Zu Beginn der Arbeit wurde vermutet, dass eine Mikrophasenseparation des Copolymers innerhalb der Gießlösung oder während des Ausfällungsprozesses die Eigenschaften der daraus resultierenden Membran verbessern könnte, zum Beispiel durch eine gleichmäßigere Struktur der selektiven Schicht oder eine höhere Porosität. Aus diesem Grund wurde zu Gießlösungen neben dem Blockcopolymer auch bis zu 1 % verschiedener Metallsalze hinzugegeben. Es wurden Salze genutzt, die nach den DLS Experimenten Mizellen erzeugen können (besonders CuCl, FeCl<sub>2</sub>), aber auch solche, die dies nicht konnten (z.B. LiBr).

In allen Fällen, in denen Salze verwendet wurden, die Mizellen erzeugen können, wurde eine Verschiebung des Molecular Weight Cut-Off (MWCO) und in den meisten Fällen eine Steigerung der Filtrationsleistung der Membran beobachtet. Dieser Effekt war von der Konzentration des Salzes abhängig, so dass über die Wahl des Salzes und seiner Konzentration gezielt Membranen mit einem bestimmten MWCO hergestellt werden konnten. Dies könnte sehr interessant für eine industrielle Anwendung sein, da so mit sehr geringem Aufwand Membranen für spezifische Trennaufgaben optimiert werden können.

In einem weiteren Teilgebiet der Arbeit wurde die Möglichkeit untersucht, die Selbstanordnung von PEO-*b*-PMMA für die Herstellung von Membranen mit sehr enger Porengrößenverteilung und maximaler Porendichte in der selektiven Schicht zu nutzen. Mittels AFM Aufnahmen konnten erste Nachweise einer erfolgreichen Selbstanordnung an der Oberfläche der Proben gefunden werden, die Herstellung von funktionsfähigen Membranen mit den gewünschten Eigenschaften gelang jedoch nicht.

Teile der vorliegenden Arbeit wurden in den folgenden Publikationen veröffentlicht, beziehungsweise zur Veröffentlichung eingereicht:

Chaudhury, S.; Gaalken, J.; Meyer, J.; Ulbricht, M.; *Calorimetric studies of PEO-b-PMMA and PEO-b-PiPMA diblock copolymers synthesized via atom transfer radical polymerization*, bei "Polymer" in Revision.

Meyer, J.; Ulbricht, M.; *Poly(ethylene oxide)-block-poly(methyl methacrylate) diblock copolymers as functional additive for poly(vinylidene fluoride) ultrafiltration membranes with tailored separation performance*, Journal of Membrane Science (2018), 545, 301-311.

# INHALTSVERZEICHNIS

<b>I.</b>	<b>Abkürzungsverzeichnis.....</b>	<b>I</b>
<b>II.</b>	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>II</b>
<b>1.</b>	<b>Einleitung.....</b>	<b>1</b>
<b>2.</b>	<b>Zielsetzung.....</b>	<b>4</b>
<b>3.</b>	<b>Grundlagen .....</b>	<b>6</b>
3.1	COPOLYMERE.....	6
3.1.1	<i>Selbstanordnung von amphiphilen Block Copolymeren .....</i>	<i>8</i>
3.1.2	<i>Atom Transfer Radikal Polymerisation (ATRP) .....</i>	<i>11</i>
3.1.2.1	Varianten der ATRP und ihre Vorteile .....	13
3.1.2.2	Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit in der ATRP .....	14
3.2	ULTRAFILTRATION .....	18
3.2.1	<i>Herstellung von Membranen durch Phaseninversion.....</i>	<i>21</i>
3.2.1.1	Nichtlösemittel-induzierte Phasenseparation .....	21
3.2.1.2	Verdampfungs-induzierte Phasenseparation .....	25
3.2.2	<i>Einsatzgebiete .....</i>	<i>26</i>
3.2.3	<i>Fouling.....</i>	<i>28</i>
3.2.3.1	Arten von Fouling .....	28
3.2.3.2	Maßnahmen zur Reduzierung oder Vermeidung von Fouling.....	31
3.3	VERWENDUNG VON BLOCKCOPOLYMEREN IN MEMBRANEN .....	33
3.3.1	<i>Verwendung als Additiv.....</i>	<i>33</i>
3.3.2	<i>Verwendung als neuartiges Membranmaterial .....</i>	<i>33</i>
3.3.3	<i>Stand der Forschung.....</i>	<i>34</i>
3.3.3.1	Verwendung von PMMA in Membranen.....	34
3.3.3.2	Herstellung und Anwendung von PEO-b-PMMA .....	36
<b>4.</b>	<b>Experimenteller Teil .....</b>	<b>37</b>
4.1	POLYMERSYNTHESE .....	37
4.1.1	<i>Synthese des Makroinitiators „PEO-Br“ .....</i>	<i>37</i>
4.1.2	<i>Synthese des Diblockcopolymers PEO-b-PMMA mittels ATRP .....</i>	<i>38</i>
4.1.3	<i>Synthese von PMMA mittels ATRP .....</i>	<i>40</i>
4.2	HERSTELLUNG VON MEMBRANEN .....	40
4.2.1	<i>Nichtlösemittel-induzierte Phaseninversion (NIPS) .....</i>	<i>41</i>
4.2.2	<i>Verdampfungs-induzierte Phaseninversion (Evaporation Induced Phase Inversion, EIPS).....</i>	<i>44</i>
4.2.3	<i>Trocknung der Membranen.....</i>	<i>45</i>
4.3	CHARAKTERISIERUNGSMETHODEN .....	46
4.3.1	<i>Gelpermeationschromatographie .....</i>	<i>46</i>

4.3.2	Protonen-Kernspinresonanzspektroskopie ( $^1\text{H}$ -NMR Spektroskopie)	46
4.3.3	Rheologie	47
4.3.4	Dynamische Lichtstreuung (DLS)	48
4.3.5	Bestimmung der Aktivität des Makroinitiators	49
4.3.6	Charakterisierung der Filtrationsleistung	50
4.3.6.1	Dead-End Filtration	50
4.3.6.2	Cross-flow Filtration	52
4.3.7	Foulingstudien	55
4.3.7.1	Herstellung des Blumenerdeextraktes	55
4.3.7.2	Durchführung der Foulingstudien	56
4.3.8	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	58
4.3.9	Rasterkraftmikroskopie (AFM)	59
4.3.10	Transmissionselektronenmikroskopie	59
4.3.11	Porometrie durch Stickstoffadsorption	61
4.3.12	Abgeschwächte Totalreflektions-Infrarotspektroskopie (ATR-IR)	61
<b>5.</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>62</b>
5.1	SYNTHESE VON PEO-B-PMMA	62
5.1.1	Variation der Reaktionstemperatur	62
5.1.2	Aufgetretene Probleme	63
5.1.3	Bestimmung der Aktivität des Makroinitiators anhand des Bromgehalts	65
5.2	CHARAKTERISIERUNG VON PEO-B-PMMA LÖSUNGEN	67
5.2.1	Viskosität	67
5.2.2	Partikelgrößenanalyse mittels DLS	70
5.2.2.1	Abhängigkeit der Partikelgröße von der Art des Salzes	70
5.2.2.2	Abhängigkeit der Partikelgröße von der Konzentration des Salzes	72
5.2.2.3	Abhängigkeit der Partikelgröße von der Konzentration und Molmasse des Copolymers	73
5.2.2.4	Abhängigkeit der Partikelgröße von der Viskosität	79
5.2.2.5	Lösemittel-Nichtlösemittelaustausch mittels Dialyse	82
5.2.3	Untersuchung der Komplexbildung mittels $^1\text{H}$ -NMR	83
5.2.4	ATR-IR	86
5.3	CHARAKTERISIERUNG VON PVDF MEMBRANEN MIT PEO-B-PMMA ALS ADDITIV	88
5.3.1	Permeabilität und Rückhalt	88
5.3.2	Kompaktierung der Membranen	96
5.3.3	Trocknung der Membranen	99
5.3.4	Foulingverhalten	101
5.3.5	Porosität	106
5.3.6	Elektronenmikroskopie	108
5.3.6.1	Rasterelektronenmikroskopie	108

5.3.6.2	Rasterkraftmikroskopie .....	110
5.4	CHARAKTERISIERUNG VON MEMBRANEN UND FILMEN AUS PEO-B-PMMA .....	114
5.4.1	<i>Transmissionselektronenmikroskopie</i> .....	114
5.4.2	<i>Rasterkraftmikroskopie</i> .....	116
5.4.3	<i>Permeabilität und Rückhalt</i> .....	117
5.4.3.1	Per Spin-Coating hergestellte Copolymer-Kompositmembranen .....	117
5.4.3.2	Per NIPS hergestellte Copolymermembranen.....	118
6.	<b>Diskussion der Ergebnisse</b> .....	<b>120</b>
6.1	SYNTHESE VON PEO-B-PMMA .....	120
6.2	UNTERSUCHUNG VON PEO-B-PMMA LÖSUNGEN .....	121
6.2.1	<i>Existenz und Aufbau von Copolymermizellen in den untersuchten Lösungen</i> .....	121
6.2.2	<i>Einflüsse auf die per DLS gemessene Partikelgröße</i> .....	126
6.2.2.1	Mögliche Störfaktoren in DLS-Messungen .....	127
6.2.2.2	Copolymerkonzentration und Viskosität der Probe .....	127
6.3	PVDF MEMBRANEN MIT PEO-B-PMMA ALS ADDITIV.....	136
6.3.1	<i>Permeabilität und Rückhalt</i> .....	136
6.3.2	<i>Kompaktierungsverhalten</i> .....	141
6.3.3	<i>Foulingexperimente</i> .....	144
6.3.4	<i>Risikoabschätzung zum Metallgehalt der Membranen</i> .....	146
6.4	HERSTELLUNG UND CHARAKTERISIERUNG VON MEMBRANEN UND FILMEN AUS REINEM PEO-B-PMMA.....	149
6.4.1	<i>Transmissionselektronenmikroskopie</i> .....	149
6.4.2	<i>Permeabilität und Rückhalt</i> .....	151
7.	<b>Schlussfolgerung und Ausblick</b> .....	<b>153</b>
8.	<b>Literatur</b> .....	<b>156</b>
9.	<b>Anhang</b> .....	<b>166</b>
9.1	ABBILDUNGSVERZEICHNIS .....	166
9.2	VERWENDETE CHEMIKALIEN .....	173
9.3	VERWENDETE KOMMERZIELLE REFERENZMEMBRANEN .....	174
9.4	ZUSÄTZLICHE ABBILDUNGEN .....	175
9.5	LEBENSLAUF .....	178
9.6	ERKLÄRUNG .....	180

## 1. Einleitung

Dieser Arbeit zugrunde liegt ein Thema, das weltweit immer mehr Menschen betrifft. Dem Weltwasserbericht der Vereinten Nationen 2017 [1] zu Folge leben zwei Drittel der Weltbevölkerung bereits heutzutage in Gebieten, die jedes Jahr für mindestens einen Monat von Wasserknappheit betroffen sind. Gleichzeitig ist zu erwarten, dass sich dieses Problem in Zukunft als Folge des Klimawandels weiter verschärfen wird. Menschenleben werden durch Wasserknappheit nicht nur direkt, sondern in manchen Fällen auch indirekt durch die Destabilisierung ihrer sozioökonomischen Verhältnisse gefährdet. Dies zeigt beispielsweise die Krise in Syrien, welche zum Teil durch die Auswirkungen einer längeren Dürreperiode (2007-2010) ausgelöst wurde [1]. Erschwerend kommt hinzu, dass die Behandlung von Industrie- und Haushaltsabwasser stark von den finanziellen Möglichkeiten des jeweiligen Landes abhängt. Länder mit hohem Pro-Kopf-Einkommen behandeln durchschnittlich ca. 70 % ihrer Abwässer, die Quote bei Ländern mit geringem Pro-Kopf-Einkommen liegt dagegen nur bei etwa 8 % [1]. Gerade in ärmeren Ländern werden demzufolge potentielle alternative Trinkwasserquellen wie Flüsse und Seen durch die Einleitung von unbehandeltem Abwasser kontaminiert, und können im Falle einer Dürre nur mit größerem Aufbereitungsaufwand genutzt werden. Das Abwasser, was ebenfalls -nach entsprechender Aufbereitung- wieder als Trink- oder Brauchwasser genutzt werden könnte, geht ebenso verloren.

Unter anderem in solchen Problemstellungen begründet sich ein weltweit immer weiter steigender Bedarf für günstige, effiziente Möglichkeiten der Wasseraufbereitung, in denen zunehmend Membranverfahren zur Anwendung kommen. Diese bieten gerade in entlegenen, ländlichen Regionen einige Vorteile gegenüber konventionellen Methoden, da sie wenig Infrastruktur benötigen, leicht skalierbar sind, Trinkwasser von gleichbleibend hoher Qualität liefern und zunehmend günstiger werden. Ein aktuelles Beispiel für eine solche Anwendung ist die dezentralisierte Wasserversorgung von Krankenhäusern in Ruanda [2].



In Deutschland stehen pro Kopf und Tag rein rechnerisch rund 6.240 l Süßwasser zur Verfügung, die entweder bereits in Trinkwasserqualität vorliegen (z.B. natürliche Trinkwasserquellen), oder aufgrund der gründlichen Behandlung von Abwässern und hohen Umweltschutzstandards mit vergleichsweise wenig Aufwand entsprechend aufbereitet werden können. Aktuell werden von dieser Menge pro Tag und Kopf durchschnittlich 126 l verbraucht, [3] so dass eine Trinkwasserknappheit hierzulande in absehbarer Zeit unwahrscheinlich ist. Dennoch gibt es genügend Anreize, an der weiteren Optimierung der Wasseraufbereitung zu arbeiten, unter anderem, da es für Unternehmen einen hohen finanziellen Aufwand bedeutet, die angesprochenen Umweltschutzstandards bei der Einleitung von Abwässern einzuhalten. Gleichzeitig gibt es hohe Anforderungen an die Qualität von Leitungswasser und hohe Energiekosten, die die Entwicklung neuerer, energieeffizienterer Methoden begünstigen.

Aus diesen und anderen Gründen hat sich die Nutzung verschiedener Membranverfahren zur Wasseraufbereitung auch in Deutschland etabliert. Beispielsweise werden Mikro- und Ultrafiltrationsmembranen zur Gewinnung von Trinkwasser aus Grund- und Oberflächenwasser verwendet, wodurch eine gleichbleibend hohe Qualität und Keimfreiheit gewährleistet werden kann. Brauchwasser aus dem industriellen Bereich wird mittels Mikrofiltration, Ultrafiltration und/oder Nanofiltration aufbereitet, wodurch Wasserkreisläufe realisiert und Kosten für Frisch- und (kontaminiertes) Abwasser gespart werden können. Im Bereich der Schifffahrt wird Trinkwasser mittels Umkehrosmose aus Meer- oder Brackwasser gewonnen, so dass keine großen Wasservorräte mitgeführt werden müssen. In der kommunalen Abwasserreinigung werden in Deutschland seit Ende der 90-er Jahre Membranen eingesetzt, um Belebtschlamm und behandeltes Wasser zu trennen (sog. „Membranbelebungsverfahren“). Dies wurde zuvor durch Sedimentation in Nachklärbecken erreicht, was jedoch bei Überlastung durch die limitierte Kapazität der Becken dazu führte, dass die Zielwerte der Wasserqualität nicht mehr eingehalten werden konnten. Durch Einsatz des Membranbelebungsverfahrens konnte die Trennleistung von der Kapazität des Nachklärbeckens entkoppelt werden [4].

Bei allen genannten Membranverfahren ist Fouling ein Problem. Der Begriff Fouling beschreibt allgemein ausgedrückt die Ablagerung von Fremdstoffen auf der Membran, was üblicherweise zu einer Verminderung der Permeabilität führt (die je nach Art des Fouling reversibel oder irreversibel sein kann), und die Lebensdauer der Membranen verringert. Fouling wird anhand der Art des abgelagerten Fremdstoffes kategorisiert. Es wird unterschieden zwischen [5]:

- Der Ablagerung von Salzen, die aufgrund des Rückhalts der Membran an der Membranoberfläche ihre Löslichkeitsgrenze überschreiten und ausfallen („Scaling“)
- Der Ablagerung von zurückgehaltenen Partikeln, Kolloiden, Algen u.ä. („Silt“)
- Der Anhaftung von organischen Materialien wie Proteine, Öl oder Fett („Organic Fouling“)
- Dem Wachstum von Bakterien auf der Membranoberfläche („Biofouling“)

Ein besonderes Augenmerk liegt in dieser Arbeit auf organischem- und Biofouling. Diese Art des Fouling wird häufig bekämpft, indem die (in vielen Fällen relativ hydrophobe) Oberfläche der Membran während der Herstellung durch die Beimischung von hydrophilen Additiven, durch Plasmabehandlung oder durch nachträgliches Grafting hydrophiler gestaltet wird, wodurch die Anlagerung von Bakterien etc. reduziert wird.

Ein deutlicher Nachteil der bisher als hydrophile Additive eingesetzten Polymere wie Polyvinylpyrrolidon (PVP) oder Polyethylenoxid (PEO) ist, dass diese wasserlöslich sind. Zum einen geht daher speziell bei via NIPS hergestellten Membranen ein Teil des eingesetzten Additivs bereits im Fällungsbad in Lösung. Dieser Teil ist verloren und kann natürlich nicht dazu beitragen, die Oberfläche der Membran hydrophil zu gestalten. Zum anderen kann der in der Membran verbliebene Teil über die Zeit im Betrieb ausgewaschen werden, wodurch die Membran sukzessiv weniger hydrophil, und anfälliger für Fouling wird. Dies verringert die Lebensdauer der Membran deutlich, da häufigere Reinigungen notwendig sind, die jeweils eine mechanische oder chemische Belastung darstellen. Zusätzlich kann durch das ausgewaschene Material die Porengröße in der selektiven Schicht vergrößert werden [6], so dass unter Umständen die

gewünschte Trenngrenze nicht mehr eingehalten werden kann und die Membran ersetzt werden muss.

Eine solche Auswaschung sollte daher verhindert werden, indem das Additiv dauerhaft in der Membran verankert wird.

## 2. Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit war es, eine Membran zu entwickeln, die mehrere positive Eigenschaften miteinander verbindet. Die Membran sollte einerseits sehr gute anti-fouling Eigenschaften aufweisen, und diese, im Gegensatz zu Membranen mit Standardadditiven, dauerhaft aufrechterhalten können. Andererseits sollte eine Trennleistung erreicht werden, die oberhalb derer von kommerziell erhältlichen Membranen liegt. Als Material sollte PVDF eingesetzt werden, welches unter anderem aufgrund seiner guten mechanischen und chemischen Eigenschaften häufig für die Herstellung von Ultrafiltrationsmembranen eingesetzt wird. Umgesetzt werden sollten die genannten Ziele, indem ein Diblock Copolymer synthetisiert und in die Membran eingebaut wird, welches aus einem gut mit dem Membranmaterial verträglichen Ankerblock und einem hydrophilen Funktionalblock besteht. Wie in Abbildung 1c) dargestellt, sollte sich der Ankerblock mit dem Membranmaterial vermischen, um so das Copolymer gegen Auswaschung zu sichern. Der Funktionalblock sollte sich während der Phasenseparation als Folge seiner höheren Affinität zu Wasser selbstständig in Richtung der wässrigen Phase anordnen. Dadurch würden sowohl die äußere Oberfläche der Membran als auch die innere Porenoberfläche hydrophil werden.

Als Ankerblock wurde in dieser Arbeit Polymethylmethacrylat (PMMA) gewählt, da es bekanntermaßen eine hohe Kompatibilität zu PVDF aufweist. Als Funktionalblock wurde aufgrund seiner hohen Hydrophilie Polyethylenoxid (PEO) gewählt.

Wie in Abbildung 1a) zu erkennen ist, bestand zusätzlich zum bereits genannten Ziel die Hypothese, dass es möglich sein könnte, durch die Zugabe von Metallsalzen selektiv einen Komplex mit dem PEO Block zu erzeugen, und so Copolymermizellen zu erhalten, die laut Literaturangaben in nicht-selektiven

Lösemitteln bei diesem Copolymer sonst nicht auftreten [7]. Diese Copolymermizellen sollten dann, wie in Abbildung 1b) gezeigt, in die Membran eingebaut werden. Aus der resultierenden Mikrophasenseparation erhoffte man sich positive Effekte für die Porenstruktur, bzw. darüber hinaus auch für die Trennleistung der Membran.

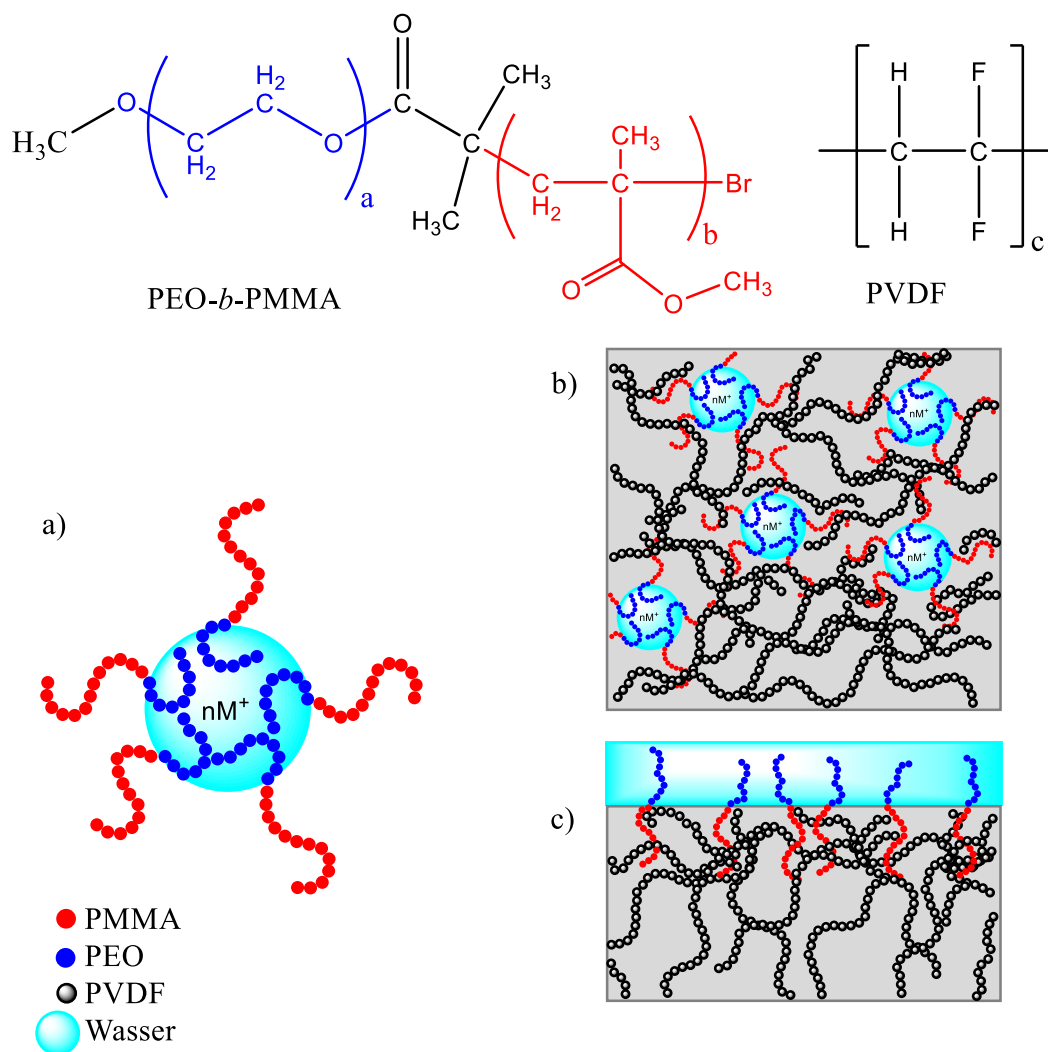


Abbildung 1: Zusammenfassende Darstellung zum erwarteten Verhalten von PEO-*b*-PMMA in Lösung bzw. in Membranen. a) Bildung einer Copolymermizelle mit PEO/Wasser Kern und PMMA Korona, ausgelöst durch einen Komplex zwischen PEO und Metallkationen; b) Einbau der Copolymermizellen in PVDF Membranen, dadurch Microphasenseparation; c) Selbstanordnung des Copolymers an der PVDF/Wasser Grenzfläche während der Phasenseparation. PMMA fungiert als Ankerblock in der PVDF Membran, PEO orientiert sich in Richtung der wässrigen Phase.

### 3. Grundlagen

#### 3.1 Copolymere

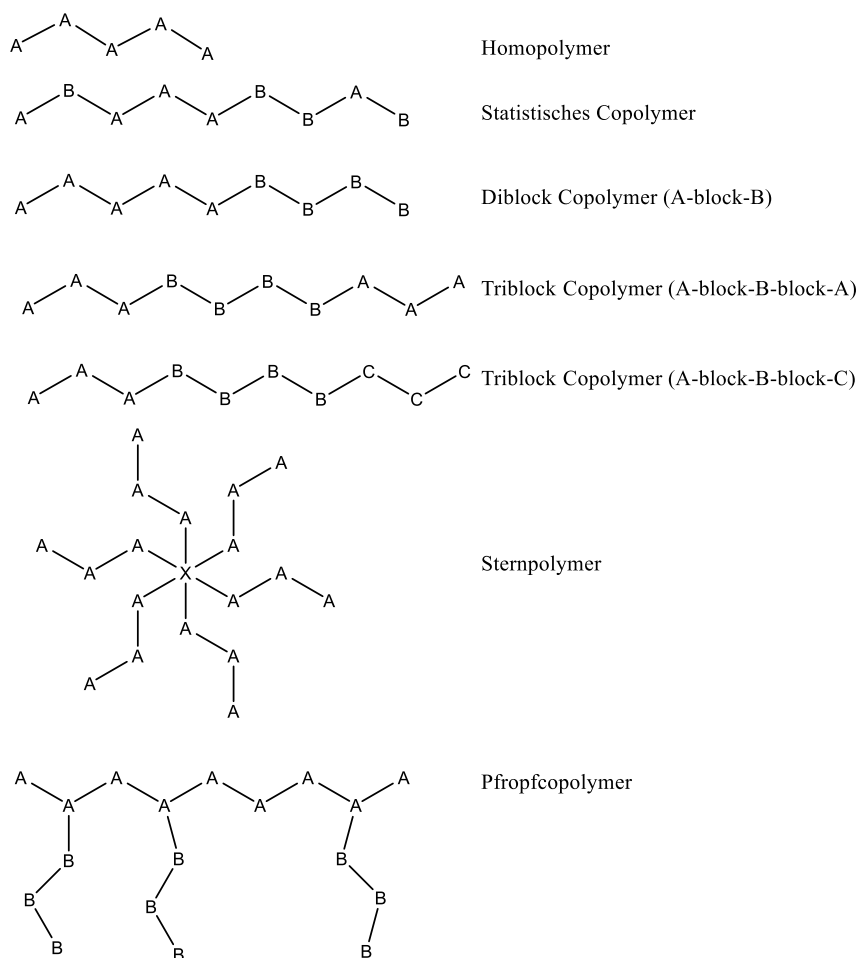
Copolymere sind Polymere, die, im Gegensatz zum Homopolymer, aus mehr als einer Art von Wiederholungseinheit bestehen [8]. Durch die Kombination von zwei oder mehr Polymerarten in einem Copolymer ist es möglich, positive Eigenschaften der jeweiligen Homopolymere zu vereinen, oder (z.B. im Fall von Copolymerlösungen) Eigenschaften zu erhalten, die sich komplett von denen der Homopolymere unterscheiden [9]. Ein weit verbreitetes Beispiel für den Einsatz eines Copolymers ist das seit etwa 1950 verwendete ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer). Hierbei handelt es sich um ein Graft- bzw. Pfropfcopolymer aus Polybutadien mit Polystyrol und Polacrylnitril Seitengruppen, welches aufgrund des Polybutadienanteils gummiartig ist. Es wird daher üblicherweise mit einem Styrol-Acrylnitril-Copolymer gemischt, wodurch ein schlagzäher Kunststoff erhalten wird, der in einer Vielzahl von Alltagsgegenständen sowie in der Automobil- und Elektroindustrie zur Verwendung kommt. Über das Verhältnis der gummiartigen zur harten Phase und die Zugabe von Additiven lassen sich die Eigenschaften weiter für die jeweilige Anwendung anpassen [10,11].

Ein neueres Beispiel ist die Klasse der thermoplastischen Elastomere. Bei diesen Copolymeren wird ein Elastomer wie Polybutadien oder Polyisopren mit einem Thermoplast wie etwa Polystyrol copolymerisiert. Dies resultiert in einem gummiartigen Werkstoff, der sich weitgehend wie ein Thermoplast verarbeiten lässt, zum Beispiel im Spritzgussverfahren oder mit Hilfe von FFF (Fused Filament Fabrication) 3D-Druckern [11].

Die Klasse der Copolymere lässt sich über die zugrundeliegende Struktur in eine Vielzahl von Unterkategorien aufteilen. Einige Beispiele sind in Abbildung 2 dargestellt. Die -aus Sicht der Synthese- einfachsten Copolymere sind statistische Copolymere, in denen zwei oder mehr Arten von Wiederholungseinheiten in zufälliger Reihenfolge aufeinander folgen. Ein Diblock Copolymer besteht im Gegensatz dazu aus zwei Blöcken, die jeweils ausschließlich aus einer Art von Wiederholungseinheit aufgebaut sind. Analog dazu ist ein Triblock Copolymer aus drei Blöcken aufgebaut, wobei die äußeren Blöcke entweder gleich (*A-block-B-block-A*) oder verschieden (*A-block-B-block-C*) sein können (siehe Abbildung 2).

Derartig aufgebaute Copolymere, die aus mehr als drei Blöcken bestehen, werden als Multiblock Copolymer bezeichnet.

Copolymere wurden bereits vor der Entwicklung kontrollierter bzw. „lebender“ Polymerisationstechniken verwendet, zum Beispiel zur Stabilisierung von Polymerblends. Durch die erhöhte Kontrolle mit Einführung besagter Techniken war es jedoch erst möglich, Informationen darüber zu erhalten, wie kleine Änderungen in der Struktur von Copolymeren sich auf ihre makroskopischen Eigenschaften auswirken [8].



**Abbildung 2: Einige Arten von Copolymeren im Überblick. A, B, C = Wiederholungseinheiten jeweils einer Sorte Polymer, X = organisches Molekül, dass die Verknüpfung mehrerer Polymerketten zum Sternpolymer ermöglicht. Neben den dargestellten Copolymerarten existiert eine Vielzahl weiterer, die hier jedoch nicht besprochen werden sollen.**

### 3.1.1 Selbstanordnung von amphiphilen Block Copolymeren

Amphiphile Stoffe sind Stoffe, die sowohl hydrophile als auch lipophile Anteile aufweisen. Typische Beispiele für solche Stoffe sind zum Beispiel Tenside in Reinigungsmitteln, die es durch ihre amphiphilen Eigenschaften ermöglichen, wasserunlösliche Verschmutzungen von Oberflächen abzulösen und sie in Wasser zu dispergieren, so dass sie vom zu reinigenden Objekt entfernt werden können [12]. Eine andere weitverbreitete Anwendung amphiphiler Stoffe sind Emulgatoren, die in Lebensmitteln wie Mayonnaise oder Margarine eine Entmischung verhindern.

Amphiphile Stoffe sind dafür bekannt, dass sie sich in Lösung selbstständig so anordnen, dass der Kontakt zwischen dem Lösemittel und ihrem solvophilen Anteil maximiert, und ihrem solvophoben Anteil und dem Lösemittel minimiert wird, so dass die freie Enthalpie reduziert wird. Typischerweise resultiert dies in einer bevorzugten Anordnung des Stoffes an Phasengrenzflächen, wo der Kontakt der solvophoben Anteile zum Lösemittel (und damit die freie Enthalpie) minimiert werden kann. Der Teil der Substanz, der nicht an den Phasengrenzflächen, sondern im Volumen der Lösung vorliegt, reduziert die freie Enthalpie durch die Bildung von Mizellen. Je nach Art, Aufbau und Konzentration der Substanz können dabei unterschiedliche hochgeordnete Strukturen entstehen, unter anderem Kugeln, Zylinder, Scheiben und Lamellen [13].

Viele Block Copolymere bestehend aus Blöcken mit einander entgegengesetzten Eigenschaften, und sind daher amphiphil. Wie andere amphiphile Stoffe besitzen auch amphiphile Copolymere die Eigenschaft, sich unter geeigneten Umständen selbsttätig zu hochgeordneten Strukturen anzuordnen. Neben der eingangs bereits beschriebenen Anordnung in Abhängigkeit von der Kompatibilität zum Lösemittel, also der Einteilung des Stoffes in solvophile und solvophobe Anteile, muss bei Block Copolymeren allerdings auch die Inkompatibilität der Blöcke zueinander betrachtet werden. Die Inkompatibilität zweier (oder mehrerer) Blöcke zueinander, gepaart mit der Verhinderung einer makroskopischen Phasenseparation durch die kovalente Bindung zwischen den Blöcken, führt zu Mikrophasenseparation, bei der sehr verschiedene Morphologien erhalten werden können (siehe Abbildung 3) [14].

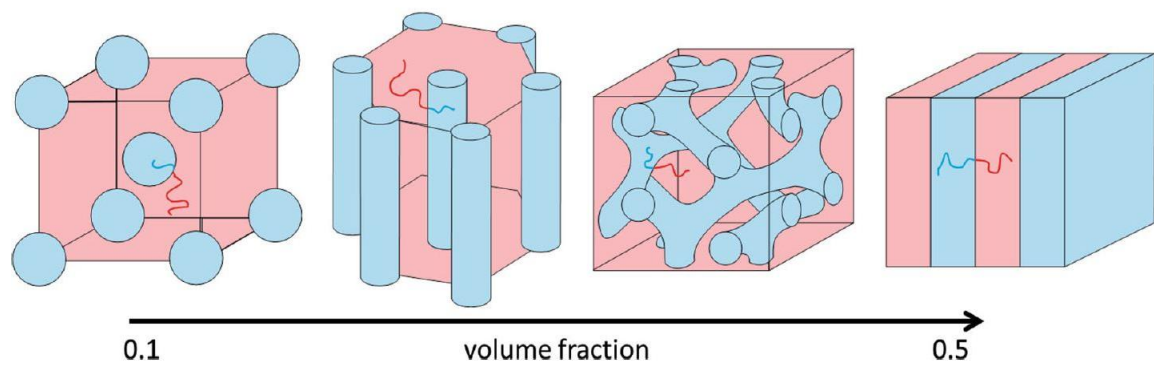


Abbildung 3: Gleichgewichtsmorphologien, die bei der Variation des Volumenanteils eines Blocks erhalten werden können. In Richtung des Pfeiles steigt der Volumenanteil des blauen Copolymerblocks. Erhaltene Morphologien von links nach rechts: Sphären, Zylinder, Gyroidstruktur und Lamellen [14].

Diese Strukturen, besonders die Zylinder- und Gyroidstruktur, erscheinen - zunächst- für die Herstellung von Membranen mit einer hohen Dichte an gleich großen Poren ideal. Es muss jedoch bedacht werden, dass die blau gekennzeichneten Volumina, die als Poren dienen könnten, mit einem Block des Copolymers gefüllt sind, und daher nicht ohne weiteres zum Transport zur Verfügung stehen. Bei entsprechender Materialwahl wäre es möglich, einen der beiden Blöcke selektiv, z.B. durch Ätzung, zu entfernen. Dies würde im Vergleich zur herkömmlichen Herstellung von Polymermembranen durch Phasenseparation jedoch einen erheblichen Mehraufwand bedeuten.

Die in den letzten Jahren in der Literatur beschriebenen Membranen aus selbstangeordneten Copolymeren kamen ohne einen solchen Arbeitsschritt aus (z.B. [15–19]), so dass die Entstehung der Poren nicht auf den gezeigten Gleichgewichtsmorphologien beruhen kann. In der Literatur sind unterschiedliche Erklärungsmodelle zur Entstehung von Poren durch die Selbstanordnung von Copolymeren zu finden. Einen guten Überblick über einige wahrscheinliche Mechanismen lieferte V. Abetz [14]. In der zitierten Publikation skizzierte er am Beispiel von Polystyrol-*block*-Poly(4-vinylpyridin) (PS-*b*-P4VP) zwei mögliche Pfade für die Entstehung von Poren durch Selbstanordnung des Copolymers unter NIPS Bedingungen bzw. bei partieller Verdunstung des Lösemittels (siehe Abbildung 4).



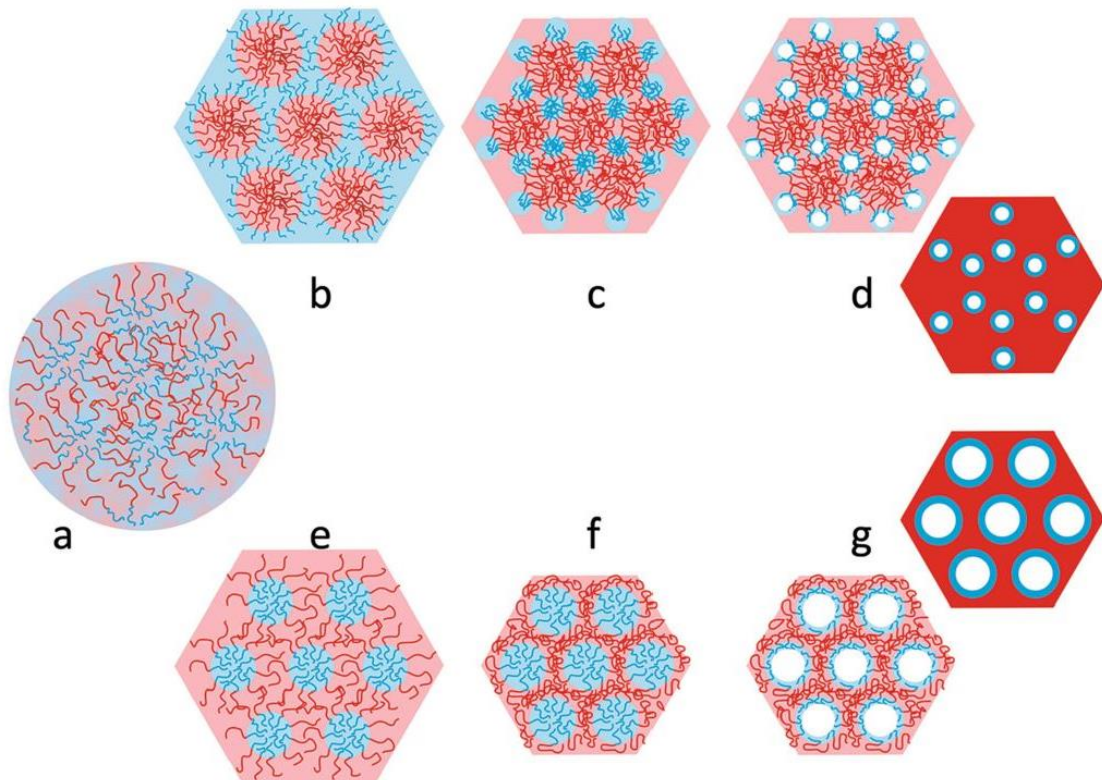


Abbildung 4: Mögliche Mechanismen für die Entstehung von Poren durch die Selbstanordnung von Copolymeren am Beispiel von PS-*b*-P4VP. Rot: PS-reiche Domänen; Blau: P4VP-reiche Domänen. a) Zu Anfang liegt die Copolymerlösung ungeordnet oder schwach geordnet in einer Mischung selektiver Lösemittel vor; Pfad 1 (b-d): Es bilden sich kugelförmige inverse Mizellen (b), deren PS-Kerne nachfolgend miteinander verschmelzen (c). Während des Ausfällens im NIPS-Prozess öffnen sich Poren in den P4VP-Domänen (d). Pfad 2 (e-g): Durch Mikrophasenseparation während des Ausstreichens des Copolymerfilms bildet sich die PS-reiche Matrix der späteren Membran (e), die nachfolgend durch partielle Verdunstung des Lösemittels verfestigt wird (f). Während des Ausfällens im NIPS-Prozess öffnen sich Poren in den P4VP-reichen Domänen (g) [14].

Ein anderer Mechanismus wurde in Publikationen aus der Arbeitsgruppe von K.-V. Peinemann diskutiert (z.B. [15,16]). Hier wird von einer Zusammenlagerung von Copolymermizellen ausgegangen, in deren Zwischenräumen die Poren entstehen (siehe Abbildung 5). Zum Teil wurde in diesem Zusammenhang auch ein dirigierender Einfluss von Komplexbildung zwischen einem Copolymerblock und zur Gießlösung hinzugegebenen Metallkationen diskutiert.

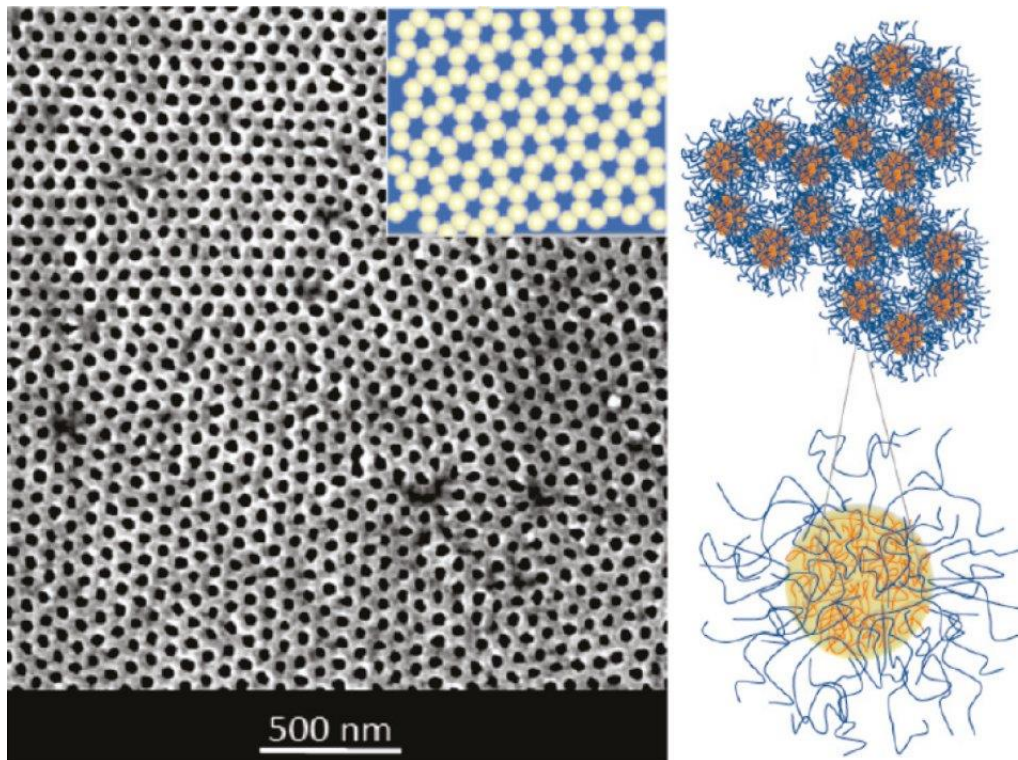


Abbildung 5: Alternative Hypothese zur Entstehung von Poren bei Membranen aus selbstanordnendem Block Copolymer. Bei der Zusammenlagerung von Copolymermizellen bleiben Zwischenräume erhalten, die als Poren dienen. (Modifiziert aus [15] und [16])

Neben der Herstellung von Membranen mit äußerst enger Porengrößenverteilung und hoher Permeabilität könnte die Selbstanordnung von Copolymeren auch Anwendungen bei der Herstellung von Halbleiterbauteilen oder Speichermedien finden [9], wodurch diese Bauteile weiter verkleinert bzw. eine sehr hohe Datendichte erreicht werden könnte.

### 3.1.2 Atom Transfer Radikal Polymerisation (ATRP)

Die Atom Transfer Radikal Polymerisation (ATRP) wurde im Jahr 1995 unabhängig voneinander durch Sawamoto et al. und Wang und Matyjaszewski entwickelt [20,21]. Grundlage war die Atom Transfer Radikal Addition (ATRA), eine in der organischen Synthese bekannte Methode zur Bildung von C-C Bindungen [21].

Bei der ATRP wird die Radikalkonzentration in der Reaktion über eine Gleichgewichtsreaktion limitiert. In dieser Gleichgewichtsreaktion wird ein Halogen aus einem organischen Halogenid (RX) reversibel durch ein Übergangsmetallhalogenid (MX<sub>y</sub>, auch „Aktivator“) abstrahiert, dass dabei oxidiert wird (M<sup>n+1</sup>X<sub>y+1</sub>, auch „Deaktivator“). Aus dem organischen Halogenid wird hierbei ein Radikal (R·) gebildet, welches an der eigentlichen Polymerisationsreaktion mit Monomermolekülen aus der Lösung teilnimmt, bis das Übergangsmetallhalogenid reduziert und damit die wachsende Polymerkette wieder deaktiviert wird [20]. Das Übergangsmetallhalogenid liegt während der Reaktion in Form eines Komplexes vor. Es steht eine Vielzahl an möglichen Liganden zur Verfügung, durch die die Reaktivität positiv wie negativ beeinflusst werden kann (siehe 3.1.2.2).

Durch die im Vergleich zur freien radikalischen Polymerisation geringe Anzahl an gleichzeitig in der Reaktionslösung vorhandenen Radikale wird die Wahrscheinlichkeit für das Aufeinandertreffen zweier Radikale und eine daraus folgende Terminationsreaktion (durch Kombination oder Disproportionierung) verringert [9]. Besonders zu Beginn der Reaktion lassen sich solche Reaktionen jedoch nicht vollständig verhindern. Durch Terminationsreaktionen erhöht sich die Konzentration des oxidierten Übergangsmetallhalogenids M<sup>n+1</sup>X<sub>y+1</sub>, was das Gleichgewicht weiter auf die Seite der deaktivierten Spezies verschiebt (siehe Reaktionsschema in Abbildung 6) und damit die Radikalkonzentration reduziert, wodurch wiederum Terminationsreaktionen unwahrscheinlicher werden [22].

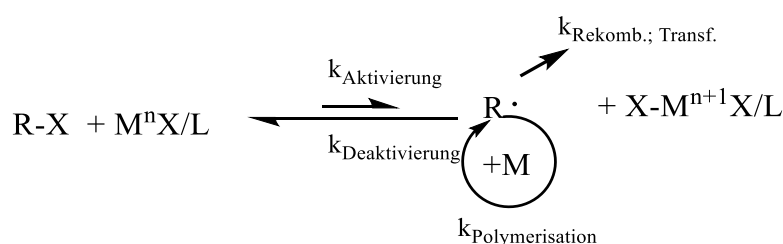


Abbildung 6: Allgemeines Reaktionsschema der ATRP. Das Gleichgewicht liegt weit auf der Seite der deaktivierten ("schlafenden") Spezies.

### 3.1.2.1 Varianten der ATRP und ihre Vorteile

Mittels ATRP lassen sich mit wenig Aufwand gezielt Copolymere einer bestimmten Zielmolmasse und eines bestimmten Blockverhältnisses mit geringer Polydispersität herstellen. Der großtechnischen Anwendung steht jedoch die Notwendigkeit im Wege, den benötigten Übergangsmetallkomplex vom Produkt abzutrennen [22]. Dies ist zum einen mit einem gewissen gerätetechnischen Aufwand verbunden, zum anderen müssen die benötigten Adsorptionsmittel beschafft und später entsorgt werden, was einen finanziellen Aufwand bedeutet. In der ATRP können Komplexe von Kupfer, Ruthenium, Eisen, Nickel, Osmium und einige andere eingesetzt werden [23], die überwiegend nicht umweltverträglich sind und zusammen mit den Adsorptionsmitteln entsprechend entsorgt werden müssen. Zusätzlich sind die eingesetzten Salze empfindlich gegenüber Oxidation und -zumindest in der im Labor üblicherweise eingesetzten Qualität- teuer, so dass eine Lagerung unter Schutzgas notwendig ist. Aus diesem Grund wurden Techniken entwickelt, mit denen die eingesetzte Menge des Übergangsmetalls reduziert werden kann. Diese basieren häufig auf der Reduktion des Deaktivators während der Reaktion, so dass dieser wieder als Aktivator an der Reaktion teilnehmen kann. Dies kann zum Beispiel durch "klassische" Radikalstarter wie AIBN (ICAR-ATRP, „initiators for continuous activator regeneration“), Reduktionsmittel wie  $\text{Sn}(\text{EH})_2$  (ARGET oder AGET-ATRP, „activators (re)generated by electron transfer“), oder elektrochemisch (eATRP, „electrochemically mediated ATRP“) erfolgen [22,23].

Eine weitere vielversprechende Möglichkeit zur Reduktion der Übergangsmetallkonzentration in Lösung ist der Einsatz von elementarem Metall in der Form von Pulver oder Draht zusätzlich zu einer geringen Menge des Metalls in der Oxidationsstufe des Deaktivators in der SARA-ATRP („supplemental activators and reducing agents“). Durch Komproportionierung an der Oberfläche des elementaren Metalls wird hierbei in situ der Aktivator erzeugt, der nachfolgend die ATRP startet. Hierbei liegen extrem geringe Übergangsmetallkonzentrationen in Lösung vor und feste Metallreste können leicht isoliert und wiederverwendet werden [22–24]. Da das Übergangsmetallsalz in der höheren Oxidationsstufe des Deaktivators zugegeben wird (z.B.  $\text{Cu}(\text{II})$ ,  $\text{Fe}(\text{III})$ ) muss keine Oxidation während der Lagerung befürchtet werden, was die Reproduzierbarkeit der

Syntheseergebnisse erhöht. Zusammen mit den geringeren Kosten durch Einsatz des elementaren Metalls macht dies die SARA-ATRP vermutlich auch attraktiver für den industriellen Einsatz.

ATRP Synthesen sind normalerweise sehr anfällig gegenüber Sauerstoff, da dieser als Diradikal die in der Synthese erzeugten Radikale abfangen kann, wodurch die Reaktion vorzeitig zum Erliegen kommt. Die ATRP kann beständiger gegenüber Sauerstoff gemacht werden, wenn die oben genannten Techniken zur Reduktion des Aktivators angewendet werden [24].

### 3.1.2.2 Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit in der ATRP

Neben dem Umsatz wird auch der kontrollierte Charakter der ATRP entscheidend von der Geschwindigkeit der einzelnen Schritte bestimmt. Für ein gleichmäßiges Wachstum aller Polymerketten sollten die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die Aktivierungsreaktion  $k_{Akt}$  und für die Deaktivierungsreaktion  $k_{Deakt}$  hoch sein, während gleichzeitig  $k_{Akt}$  sehr viel geringer als  $k_{Deakt}$  sein sollte [25,26]. Das Gleichgewicht der ATRP ( $K_{ATRP} = k_{Akt}/k_{Deakt}$ ) liegt damit wie zuvor beschrieben weit auf Seite der deaktivierten Spezies.

Die Einflüsse aller Komponenten der ATRP auf die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten wurden in der Literatur bereits ausführlich diskutiert. Basierend auf den publizierten Ergebnissen können die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten in jeder ATRP durch Variation des Initiators [21,27], der Temperatur [28], des Drucks [29,30], des Übergangsmetallsalzes und seiner Konzentration [21], des Liganden [26], des Monomers [21,31], des Verhältnisses der Konzentrationen von Ligand und Übergangsmetallsalz [21,23] und des Lösemittels [25] beeinflusst werden. Auf diese Weise können für jedes System optimierte Bedingungen gefunden werden, mit denen eine gute Kontrolle bei möglichst niedrigen Syntheszeiten erhalten werden kann. Auf die Einflüsse der wichtigsten Parameter soll im Folgenden näher eingegangen werden.

Einen umfangreichen Überblick über den Einfluss des Initiators auf die Geschwindigkeitskonstante der Aktivierungsreaktion lieferten Tang und Matyjaszewski [27]. Sie zeigten unter anderem, dass eine höhere  $k_{Akt}$  erhalten



wird, wenn höher substituierte Initiatoren oder solche mit einem Substituenten, der das Radikal stabilisieren kann, eingesetzt werden. Des Weiteren zeigten sie, dass die Aktivität eines Initiators von seiner Abgangsgruppe abhängt und in der Reihenfolge  $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$  ansteigt, was sie unter anderem mit der abnehmenden Kohlenstoff-Halogen Bindungsstärke begründeten. In der zitierten Publikation stellten sie auch eine Übersicht der  $k_{\text{akt}}$ -Werte verschiedenster Initiatoren auf, die einen hohen praktischen Nutzen zur Optimierung von Synthesen bietet (siehe Abbildung 7).

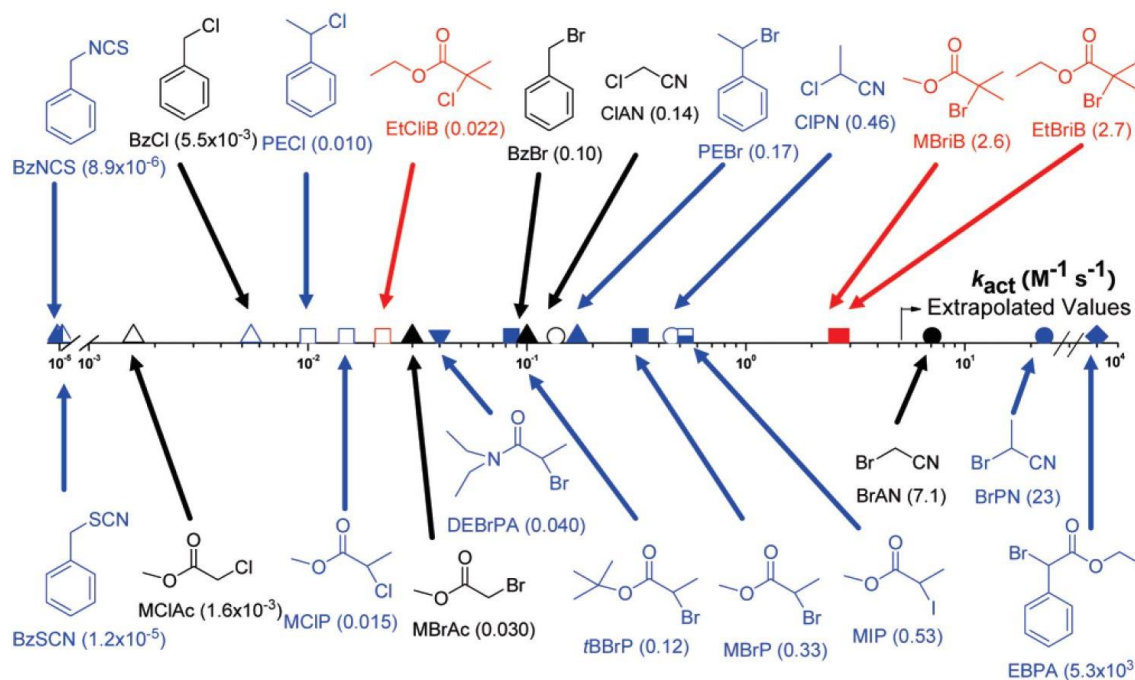


Abbildung 7: Übersicht über die Veränderung des  $k_{\text{akt}}$ -Wertes bei Variation des Initiators unter ansonsten gleichen Bedingungen (Tang und Matyjaszewski [27]).

Dieselben Autoren veröffentlichten auch eine umfangreiche Studie über den Effekt des Liganden auf  $k_{\text{Akt}}$  bei der Verwendung von Kupfer in der ATRP [26]. Sie fanden eine Abnahme von  $k_{\text{Akt}}$  durch den Einfluss des Liganden in der Reihenfolge vierzählig (zyklisch-verbrückt) > vierzählig (verzweigt) > vierzählig (zyklisch) > vierzählig (linear) > dreizählig > zweizählig. Des Weiteren spielte auch die Art der Stickstoff-enthaltenden Gruppen im Liganden eine Rolle. Hier sank  $k_{\text{Akt}}$  in der Reihenfolge Pyridin  $\geq$  aliphatisches Amin > Imin. Eine Übersicht über die gefundenen Geschwindigkeitskonstanten aus der zitierten Publikation befindet sich in Abbildung 8.

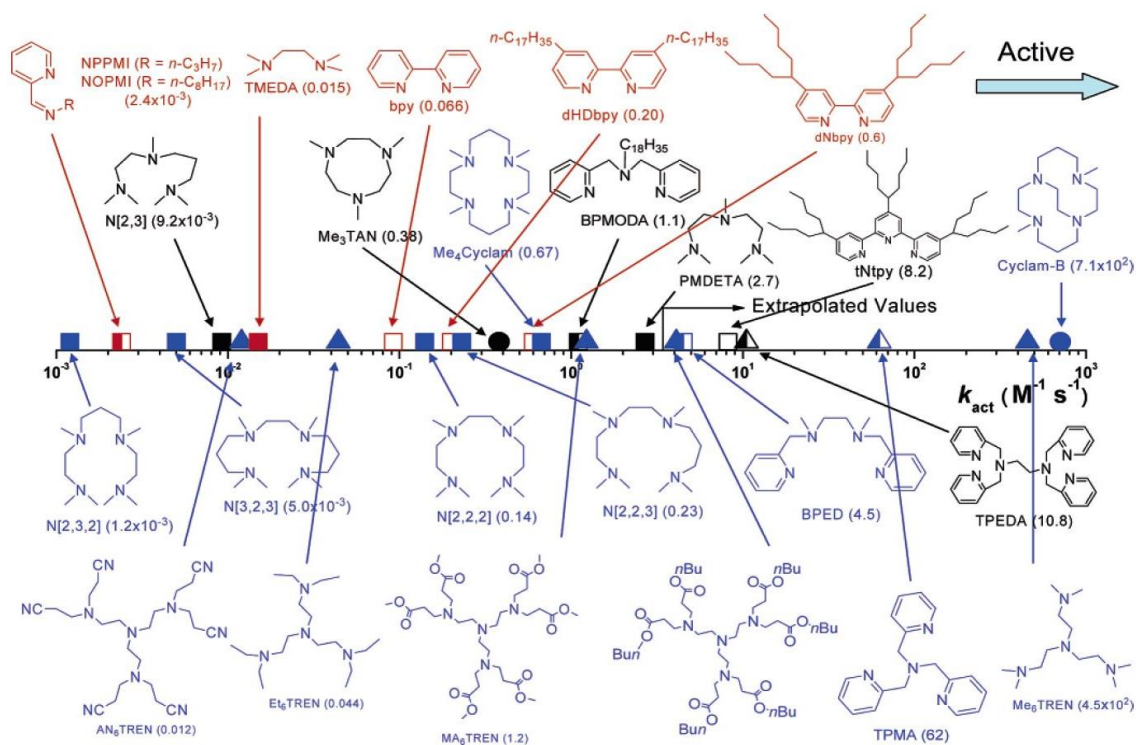


Abbildung 8: Übersicht über die Veränderung des  $k_{\text{Akt}}$ -Wertes bei Verwendung verschiedener Liganden unter ansonsten gleichen Bedingungen (Tang und Matyjaszewski [26]).

Die Abhängigkeit von  $k_{\text{Akt}}$  vom verwendeten Lösemittel wurde unter anderem durch Horn und Matyjaszewski [25] untersucht. In dem von ihnen verwendeten Modellsystem fanden sie, dass die Geschwindigkeitskonstante der Aktivierungsreaktion nicht ausschließlich durch eine einzelne Eigenschaft des Lösemittels beeinflusst wird. Neben der Solvation des Initiators muss außerdem bei einigen Lösemitteln auch die Stabilisierung der verschiedenen Kupferkomplexe durch Interaktion mit dem Lösemittel berücksichtigt werden.

Von den untersuchten Lösemitteleigenschaften hatte die Polarität den höchsten Einfluss; eine höhere Polarität des Lösemittels resultierte in einer höheren  $k_{\text{Akt}}$  und einer geringeren  $k_{\text{Deakt}}$  (siehe Abbildung 9).

Neben dem Lösemittel muss auch der Einfluss des Monomers betrachtet werden, dass je nach Konzentration als weiteres Lösemittel gesehen werden kann. In der zitierten Publikation wurde beobachtet, dass in der als Beispiel verwendeten Synthese  $k_{\text{Akt}}$  linear mit dem Volumenanteil des Monomers in der Lösung sank.

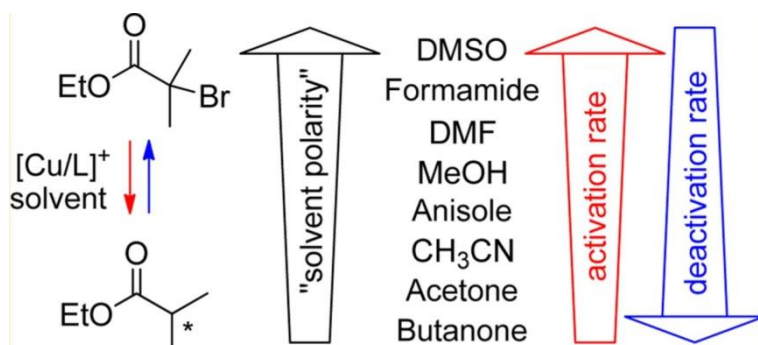


Abbildung 9: Einfluss der Polarität des Lösemittels auf die Geschwindigkeitskonstante der Aktivierungsreaktion einer ATRP [25].

Wie alle chemischen Reaktionen kann auch die Geschwindigkeit einer ATRP durch Erhöhung der Temperatur gesteigert werden. Wie Seeliger und Matyjaszewski [28] gezeigt haben, gilt dies aber nicht für alle ATRP-Systeme gleichermaßen. Sie fanden, dass die Geschwindigkeitskonstante der Aktivierungsreaktion von weniger reaktiven Initiatoren durch eine Temperaturerhöhung deutlicher gesteigert werden kann, als die von reaktiveren Initiatoren.

Bei allen hier vorgestellten Studien galt das Hauptaugenmerk  $k_{\text{Akt}}$ . Wie eingangs jedoch bereits beschrieben, muss bei der ATRP  $k_{\text{Akt}} \ll k_{\text{Deakt}}$  gelten, um eine ausreichende Kontrolle zu gewährleisten. Die dargestellten Abhängigkeiten können daher nur eingeschränkt eingesetzt werden, um eine insgesamt höhere Reaktionsgeschwindigkeit in einer auf ATRP basierenden Synthese zu erhalten.

Im Gegensatz dazu haben Morick et al. [30] gezeigt, dass sich die Reaktionsgeschwindigkeit einer ATRP durch Steigerung des Drucks erhöhen lässt, ohne gleichzeitig eine höhere Polydispersität zu erzeugen. In der publizierten Synthese von Polystyrol stieg die Reaktionsgeschwindigkeit der Polymerisation bei Erhöhung des Drucks von 1 auf 2500 bar um zwei Größenordnungen, während keine klare Abhängigkeit der Polydispersität vom Druck beobachtet wurde ( $D = 1,05 - 1,20$ ).



### 3.2 Ultrafiltration

Bei der Ultrafiltration handelt es sich um einen druckgetriebenen Filtrationsprozess, mit dem flüssige Stoffgemische (Lösungen, Suspensionen, Emulsionen etc.) getrennt werden können, indem das Stoffgemisch mit Hilfe von Druck gegen (bzw. durch) eine semipermeable Membran gepresst wird. Das Lösemittel und Stoffe, die nicht durch die Membran zurückgehalten werden, permeieren durch die Membran und bilden das Permeat; Die zurückgehaltenen Stoffe bilden (mit einem Teil des Lösemittels) das Konzentrat. Derartige druckgetriebene Filtrationsprozesse bieten eine Reihe von Vorteilen gegenüber älteren Trennverfahren, wie der Destillation/Rektifikation, Extraktion oder Adsorption. So wird üblicherweise weniger Energie verbraucht als bei der Destillation oder Rektifikation, da keine Heiz- und Kühlvorgänge benötigt werden [32]. Dies hat außerdem den Vorteil, dass keine Degradation von temperaturempfindlichen Stoffen auftritt, so dass die Produktqualität nicht beeinträchtigt wird. Ebenso entfällt im Regelfall die Beschaffung und Aufbereitung oder Entsorgung von zusätzlichen Lösungs- oder Adsorptionsmitteln gegenüber der Extraktion oder Adsorption.

Da Membranen üblicherweise in Form von Modulen eingesetzt werden, sind entsprechende Anlagen gut skalier- und erweiterbar. Dies erleichtert den Übergang vom Labor- in den Pilot- bzw. Produktionsmaßstab, sowie die Anpassung an veränderte Anforderungen bei existierenden Anlagen.

Bei den in der Ultrafiltration verwendeten porösen Membranen erfolgt die Trennung primär auf der Basis von Größenausschluss, so dass auch Stoffe getrennt werden können, die aufgrund von ähnlichen Eigenschaften mit anderen Verfahren unzureichend oder nicht zu trennen sind, solange sich der hydrodynamische Radius der Moleküle bzw. Partikel ausreichend voneinander unterscheidet. Zusätzlich können Membranen auch mit weiteren Funktionalitäten ausgestattet sein, die zum Beispiel die gezielte Ad- oder Absorption spezifischer Substanzen (wie z.B. Medikamentenrückstände oder Schwermetallionen) ermöglichen, die im jeweiligen Anwendungsfall nicht durch Größenausschluss abgetrennt werden können. Dies kann zum Beispiel durch Oberflächenfunktionalisierungen oder den Einbau von „Molecular Imprinted

Polymers“ in die Membran erreicht werden [33]. Weiterhin kann die Selektivität einer Membran, also die bevorzugte Permeation eines Stoffes gegenüber eines anderen, auch über die Oberflächenchemie (hydrophil/hydrophob) und die Löslichkeit der Stoffe im Material der Membran beeinflusst werden. Letzteres findet besonders bei dichten Membranen für die Pervaporation oder Gasseparation Anwendung, die nach dem Lösungs-Diffusions-Mechanismus arbeiten.

Filtrationsmembranen werden in mehrere Unterkategorien eingeteilt. Neben der in dieser Arbeit verwendeten Ultrafiltration gibt es die Mikrofiltration, Nanofiltration und Umkehrosmose. Die Einteilung erfolgt bei porösen Filtrationsmembranen üblicherweise anhand der mittleren Porengröße der selektiven Schicht, die bei Ultrafiltrationsmembranen zwischen 1 und 100 nm beträgt, oder anhand des Durchmessers zurückgehaltener Feedbestandteile [32] (siehe Abbildung 10). Erste als Ultrafiltrationsmembranen einzuordnende Membranen waren bereits Mitte der 1920er Jahre für Laboranwendungen kommerziell erhältlich. Sie bestanden aus mit Nitrozellulose imprägniertem Filterpapier [34] und besaßen gemessen an heutigen Maßstäben noch eine sehr geringe Filtrationsleistung.

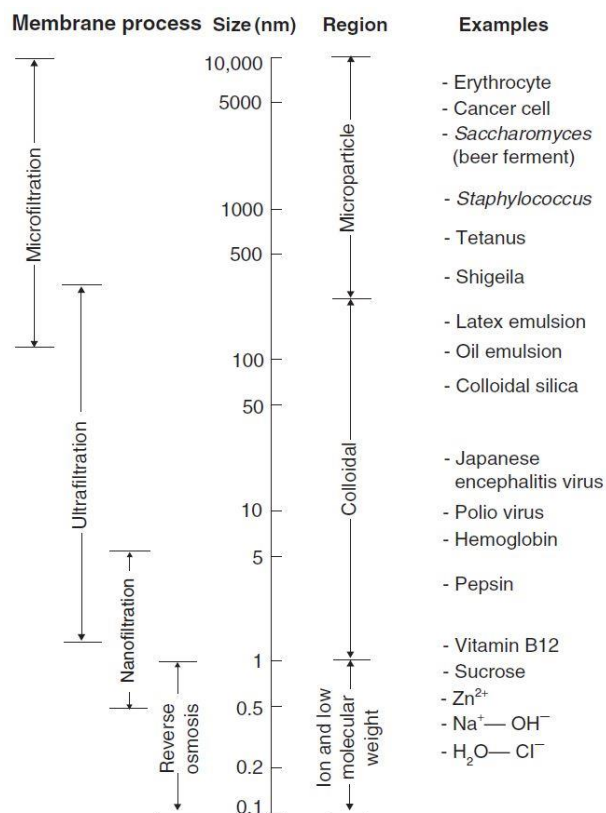


Abbildung 10: Einteilung der verschiedenen Membranprozesse anhand der Größe der zurückgehaltenen Feedbestandteile und typische Anwendungsbeispiele. [32]

Einen deutlichen Entwicklungssprung gab es, als 1963 durch Loeb und Sourirajan die heutzutage weit verbreitete (und auch in dieser Arbeit verwendete) Nichtlösemittel-induzierte Phaseninversionstechnik entwickelt wurde [35]. Diese Technik erlaubt es, Membranen mit einer stark anisotropen Porengrößenverteilung herzustellen. Unterhalb der relativ dünnen selektiven Schicht mit der für die Trennaufgabe notwendigen Porengröße vergrößern sich bei den auf diese Weise hergestellten Membranen die Poren im Verlaufe des Querschnitts deutlich. Das Material unterhalb der selektiven Schicht bietet so zwar mechanische Stabilität, setzt dem Permeatstrom aber wenig Strömungswiderstand entgegen (siehe Abbildung 11).

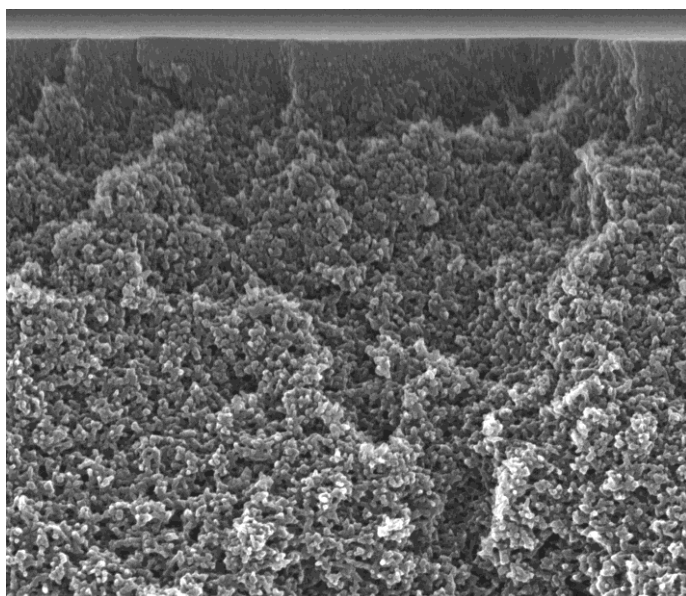


Abbildung 11: REM-Aufnahme des Querschnitts einer mittels NIPS hergestellten Membran in der Nähe der selektiven Schicht (oben). Die typische anisotrope Struktur ist gut erkennbar.

Obwohl diese Technik durch Loeb und Sourirajan für die Herstellung von Umkehrosmosemembranen mit hoher Leistung entwickelt wurde, erkannte man schon bald ihren Nutzen für die Herstellung anderer Membranen, unter anderem für die Ultrafiltration [5].

Heutzutage bestehen Ultrafiltrationsmembranen üblicherweise aus Celluloseacetat (CA), Polysulfon (PS), Polyethersulfon (PES), Polyvinylidenfluorid (PVDF), Polyamid (PA) oder Polyacrylnitril (PAN) [36].

### 3.2.1 Herstellung von Membranen durch Phaseninversion

Die in dieser Arbeit hergestellten Membranen wurden alle durch Phaseninversion hergestellt. Hierbei trennt sich durch eine externe Triebkraft eine homogene Gießlösung in eine polymerreiche und eine polymerarme Phase auf [5]. Die externe Triebkraft kann hierbei sein:

- der Austausch des Lösemittels durch ein flüssiges Nichtlösemittel, meist Wasser (Nichtlösemittel-induzierte Phasenseparation/Non-solvent Induced Phase Separation, NIPS)
- die Aufnahme von Wasserdampf (Vapor Induced Phase Separation, VIPS)
- eine Temperaturänderung (Thermally Induced Phase Separation, TIPS)
- die Verdampfung von Lösemittel (Evaporation Induced Phase Separation, EIPS)

#### 3.2.1.1 Nichtlösemittel-induzierte Phasenseparation

Bei mittels des NIPS Prozesses hergestellten Membranen wird eine Polymerlösung auf einem geeignetem Trägermaterial (Glas- oder Stahlplatte, Vliesstoff etc.) in der gewünschten Dicke ausgestrichen und dann in ein Bad aus Nichtlösemittel eingetaucht, in dem die Phasenseparation stattfindet. Im industriellen Maßstab werden hierzu Maschinen eingesetzt, die in einem kontinuierlichen Prozess Membranen von nahezu unbegrenzter Länge herstellen können. Im Labormaßstab werden Membranen hingegen üblicherweise wie in Abbildung 12 skizziert batchweise und in stark begrenzter Größe hergestellt. Die Gießlösung wird hierbei (manuell oder mittels spezieller Maschinen) mittels eines Rakels in der gewünschten Höhe auf einer Glasplatte ausgestrichen, die anschließend in ein Fällungsbad eingetaucht wird.

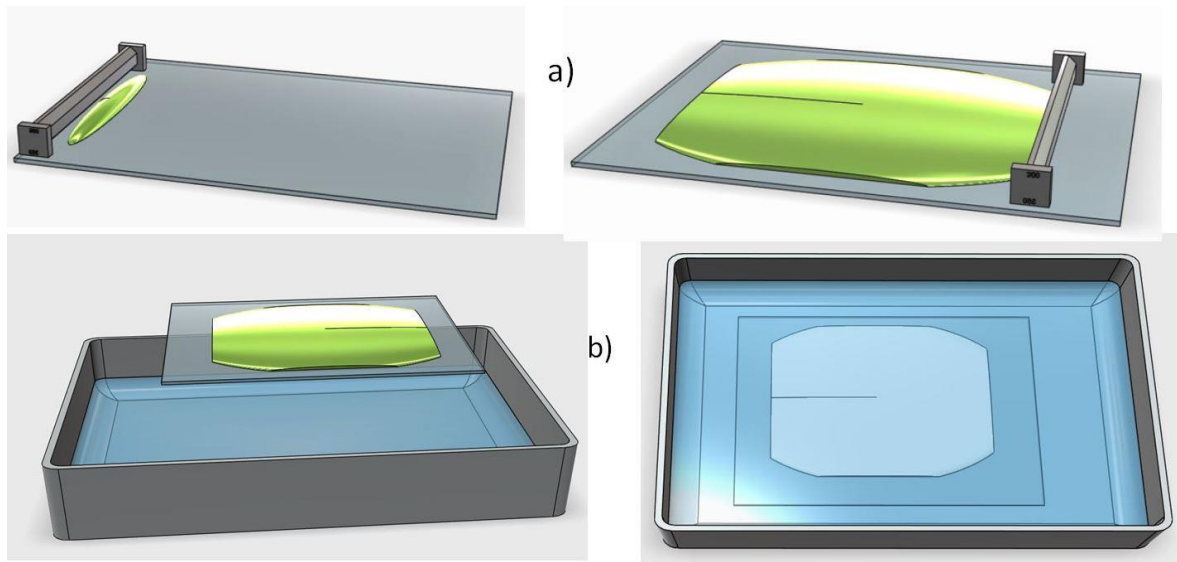


Abbildung 12: Übersichtsskizze zur Herstellung von Membranen nach dem NIPS-Prozess im Labormaßstab. a) Ausstreichen der Gießlösung auf einer Glasplatte mittels eines Rakels; b) Ausfällen der Membran durch Eintauchen in das Fällungsbad.

In beiden Fällen wird im Fällungsbad durch Diffusion von Lösemittel aus der Protomembran heraus und Nichtlösemittel in die Protomembran hinein die Phasenseparation ausgelöst. Es bildet sich eine polymerreiche Phase, die wenig Nichtlösemittel enthält, sowie eine polymerarme Phase, die viel Nichtlösemittel enthält. Dieses Verhalten lässt sich am besten anhand eines Dreieckdiagramms veranschaulichen, siehe Abbildung 13. In diesem Diagramm kann jede beliebige Zusammensetzung der drei Komponenten Polymer, Lösemittel und Nichtlösemittel dargestellt werden. Die Eckpunkte des Diagramms entsprechen dabei den Reinsubstanzen. Das Diagramm wird durch die Binodalkurve in das Einphasengebiet (links) und das Zweiphasengebiet (rechts) geteilt. Das Zweiphasengebiet wird zusätzlich durch die Spinodalkurve in die metastabile und die instabile Region unterteilt. Verändern sich die Konzentrationsverhältnisse in der Lösung so, dass die Binodalkurve in Richtung des Zweiphasengebietes überschritten wird, so bilden sich zwei miteinander im Gleichgewicht stehende Phasen, deren Konzentrationen den zugehörigen Punkten auf der Binodalkurve entsprechen.

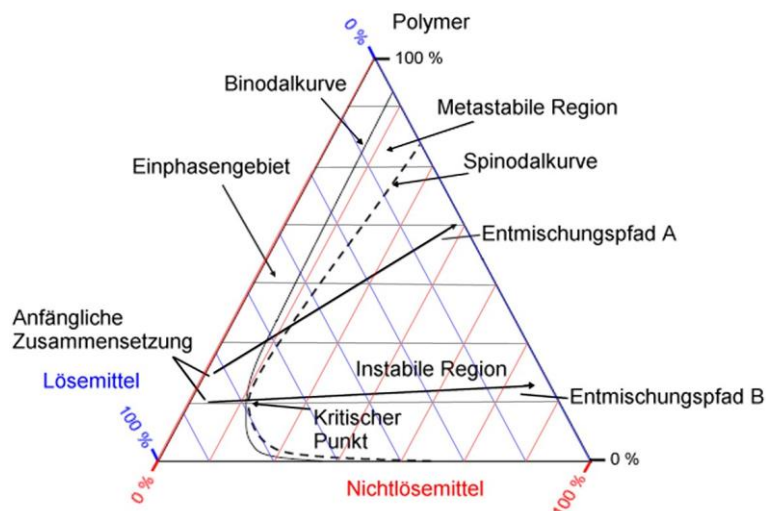


Abbildung 13: Dreiecksdiagramm zur Veranschaulichung der Phasenseparation im NIPS Prozess

Das Dreiecksdiagramm verdeutlicht auch die Anforderungen, die für Lösemittel und Nichtlösemittel im NIPS-Prozess gelten. Neben der offensichtlichen Anforderung, dass das Polymer im Lösemittel löslich und im Nichtlösemittel weitestgehend nicht löslich sein muss, müssen Lösemittel und Nichtlösemittel untereinander mischbar sein, um einen Lösemittel-Nichtlösemittelaustausch und damit das Ausfällen der Membran zu ermöglichen.

In Abbildung 13 sind zwei beispielhafte Verläufe eingezeichnet, wie sich die Konzentrationen während des Lösemittel-Nichtlösemittelaustausches entwickeln können. Der als Entmischungspfad A gekennzeichnete Verlauf führt nach Erreichen der Binodalkurve durch die metastabile Region. In dieser Region tritt nur der als Keimbildung und Wachstum bekannte Entmischungsmechanismus auf.

Hierbei bleibt die Polymerkonzentration in der sich bildenden polymerreichen Phase näherungsweise konstant, während deren Volumen im Verlauf der Phasenseparation zunimmt.

In der an die metastabile- angrenzenden instabilen Region können sowohl Keimbildung und Wachstum als auch spinodale Entmischung ablaufen. Bei der spinodalen Entmischung kommt es zu Konzentrationsschwankungen, welche spontan zur Ausbildung von polymerreichen und polymerarmen Phasen führt. Zu Beginn dieses Prozesses steigt die Polymerkonzentration in der polymerreichen Phase an, während sich ihr Volumen zunächst nur geringfügig ändert. Im weiteren

Verlauf der Phasenseparation steigt schließlich auch das Volumen an, wodurch sich benachbarte Regionen vereinigen.

Spinodale Entmischung tritt bevorzugt auf, wenn der Entmischungspfad durch den kritischen Punkt oder in seiner Nähe verläuft, beispielsweise wie bei Entmischungspfad B.

Der Verlauf des Entmischungspfades hängt neben vielen weiteren Bedingungen (u.a. den Anfangskonzentrationen in der Gießlösung, verwendeten Polymeren und Additiven, dem Fällungsmittel, der Temperatur von Gießlösung und Fällungsbad etc.) auch von der Position im Querschnitt der Membran ab [14,37].

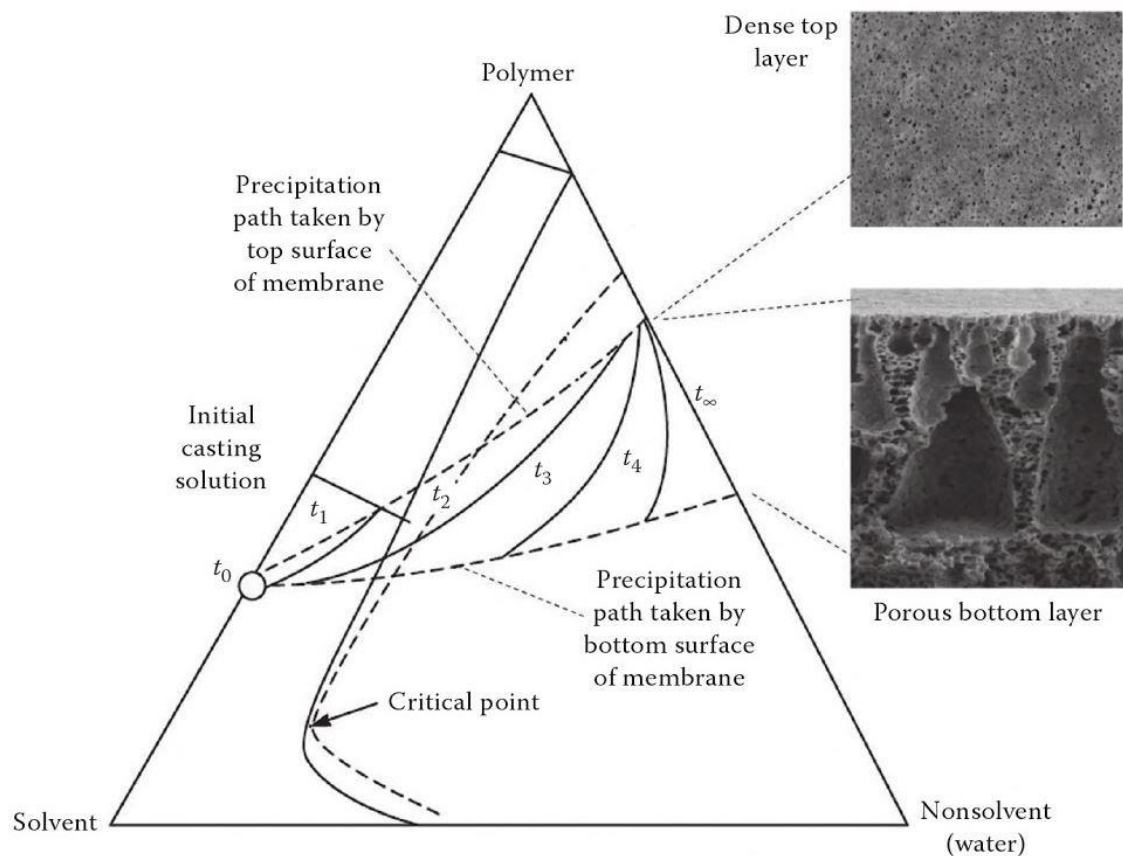


Abbildung 14: Der Entmischungspfad durch das Dreiecksdiagramm ist auch abhängig von der Position im Querschnitt der Membran. In tieferen Lagen verläuft die Entmischung aufgrund von Transportlimitierungen durch die Membran langsamer als an der Oberfläche [37].

### 3.2.1.2 Verdampfungs-induzierte Phasenseparation

Bei der anderen in dieser Arbeit verwendeten Methode zur Herstellung von Membranen mittels Phasenseparation handelt es sich um die Verdampfungs-induzierte Phasenseparation (Evaporation-induced Phase Separation, EIPS).

Bei dieser Methode wird die Phasenseparation nicht durch Ausfällen in einem Nichtlösemittel erreicht, sondern durch das (zumindest partielle) Verdampfen des Lösemittels. Analog zum NIPS-Prozess wird beim EIPS-Prozess eine definierte Schichtdicke einer Polymerlösung auf ein geeignetes Trägermaterial aufgetragen. Anschließend wird durch die Verdampfung des Lösemittels die Löslichkeitsgrenze des Polymers überschritten, wodurch die Phasenseparation ausgelöst wird. Für die Wahl des Lösemittels gelten daher andere Anforderungen als beim NIPS-Prozess, da das Lösemittel nicht unbedingt mit Wasser (oder einem anderen Fällungsmittel) mischbar sein muss, aber relativ leicht flüchtig sein sollte.

Da das Lösemittel über die Oberfläche des Polymerlösungsfilms verdampft, findet dort eine Anreicherung des Polymers statt, die zu einer anisotropen Struktur führt, wie sie auch durch den NIPS-Prozess erzeugt wird [14]. Neben einer vollständigen Verdampfung des Lösemittels werden auch Kombinationen mit dem NIPS-Prozess angewendet, bei denen zuerst kontrolliert Lösemittel verdampft wird, bevor die endgültige Ausfällung in einem Fällungsbad erfolgt [38].



### 3.2.2 Einsatzgebiete

Neben dem bereits erwähnten Einsatz zur Wasseraufbereitung wird die Ultrafiltration auch zu vielen weiteren Zwecken eingesetzt. Ein bekanntes Beispiel aus der Lebensmittelindustrie ist die Klärung von Fruchtsäften. Bei der Klärung von Apfelsaft nach dem herkömmlichen Verfahren, welches aus einer Serie von Dekantierungs- und Filtrationsschritten bestand, gingen etwa 10 % des Safts verloren. Durch den Einsatz von Ultrafiltration kann der Verlust auf etwa 3 % reduziert werden, während der Saft als zusätzlicher Nutzen nahezu steril erhalten wird [5,39]. Neben einer höheren Ausbeute bietet die Ultrafiltration in diesem Beispiel auch die Vorteile, dass große Mengen Filterhilfsstoffe und 50 % der eingesetzten Enzyme gespart werden können, während gleichzeitig eine höhere Produktqualität erhalten wird [40].

Ein weiteres Beispiel ist die Produktion von Käse, bei der mit Hilfe von Ultra- und Nanofiltration nützliche Produkte aus einem Abfallstoff erhalten werden können, der ansonsten ein Entsorgungsproblem darstellen würde. Das sogenannte Käseserum fällt während der Käseproduktion in großer Menge an und beinhaltet neben dem Großteil des in der eingesetzten Milch enthaltenen Salzes und Zuckers auch etwa 25 % der Proteine. Durch den hohen Zucker- und Salzgehalt ist eine direkte Verwendung des Käseserums schwierig, weshalb es in der Vergangenheit häufig aufwendig entsorgt werden musste [5]. Durch Einsatz von Ultrafiltration können die Proteine aufkonzentriert und von Laktose und Salzen getrennt werden, die wiederum durch Nanofiltration voneinander getrennt werden können (siehe Abbildung 15). Die voneinander getrennten Stoffe können danach gewinnbringend als Lebensmittelzusatzstoff eingesetzt werden, so dass ein höherer Anteil der Milch genutzt und gleichzeitig Abfall vermieden wird.

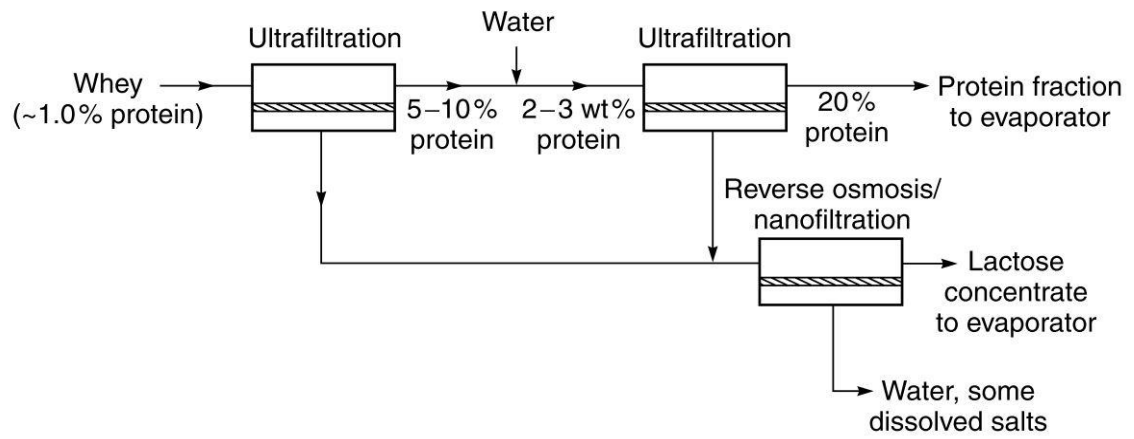


Abbildung 15: Schema eines Prozesses, mit dem Proteine, Laktose und Salz aus Milchserum getrennt werden können [5].

### 3.2.3 Fouling

Fouling gehört seit jeher zu den größten Problemen in der Mikro- und Ultrafiltration. Die durch Fouling verursachte Reduzierung der Permeabilität macht regelmäßige Reinigungszyklen notwendig, die Zeit und Reinigungschemikalien kosten und die Lebensdauer der Membran verkürzen können. In den nachfolgenden Kapiteln sollen die unterschiedlichen Arten von Fouling und mögliche Maßnahmen zur Reduzierung oder Vermeidung von Fouling behandelt werden.

#### 3.2.3.1 Arten von Fouling

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, wird der Begriff des Fouling anhand des sich ablagernden Stoffes weiter unterteilt. Es wird unterschieden zwischen der Ablagerung von Salzen durch Überschreitung der Löslichkeitsgrenze („Scaling“), zurückgehaltenen Partikeln („Silt“), organischen Materialien („Organic Fouling“) und der Anlagerung und dem Wachstum von Bakterien auf der Membran („Biofouling“) [5]. Wobei andere Quellen Biofouling als eine Unterart des Organic Fouling einordnen [32].

Die Ablagerung von Salzen ist für die in dieser Arbeit behandelten Ultrafiltrationsmembranen nicht von Bedeutung, da Salze durch Ultrafiltrationsmembranen nicht abgetrennt werden können. Die für Scaling notwendige Aufkonzentration auf der Feedseite über die Löslichkeitsgrenze hinaus tritt daher bei Ultrafiltrationsmembranen nicht auf. Die Ablagerung von Partikeln, organischen Materialien und Bakterien kommt bei Ultrafiltrationsmembranen hingegen häufig vor und muss wenn möglich verhindert werden.

Neben der Art der abgelagerten Substanzen wird auch die Art der Ablagerung selbst zur Charakterisierung von Foulingarten verwendet. Prinzipiell kann zwischen der Adsorption an Porenwände bzw. der Verblockung von Poren (internes Fouling) und der Ablagerung auf der äußeren Oberfläche der Membran bzw. der Bildung eines Filterkuchens (externes Fouling) unterschieden werden [41].

Eine Adsorption von Feedbestandteilen an Porenwände geschieht, wenn die Partikel kleiner als der Porendurchmesser der selektiven Schicht sind. Die Partikel dringen in die Poren der Membran ein und können auf der gesamten Strecke zur Permeatseite an Porenwände adsorbiert werden. Einen besonders hohen Einfluss hat dies im Bereich der selektiven Schicht, wo die adsorbierten Feedbestandteile den Porendurchmesser verengen und sich so auf die Permeabilität und den Rückhalt der Membran auswirken können.

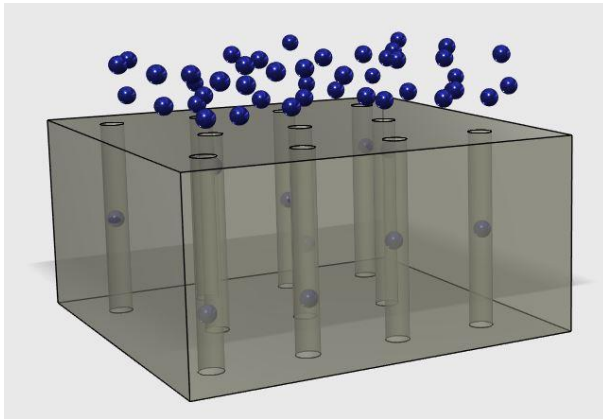


Abbildung 16: Vereinfachte Schemazeichnung zur Adsorption von Feedbestandteilen, deren hydrodynamischer Durchmesser geringer als der Porendurchmesser ist (blau). Die Feedbestandteile dringen in die Porenstruktur ein und adsorbieren auf der gesamten Strecke zur Permeatseite an die Porenwand, wobei der effektive Porendurchmesser verringert wird. Zur einfacheren Darstellung wurde eine Membran mit zylindrischen Poren angenommen.

Eine Blockierung von Poren tritt auf, wenn Partikel filtriert werden, deren Durchmesser in etwa dem der Poren der selektiven Schicht entspricht. Ein Partikel dringt in eine Pore der Membran ein und wird erst innerhalb dieser Pore zurückgehalten, wodurch die Pore verstopft wird und für den weiteren Verlauf der Filtration nicht mehr oder nur sehr eingeschränkt zur Verfügung steht. Durch die effektiv verringerte Anzahl an Poren sinkt die Permeabilität der Membran.

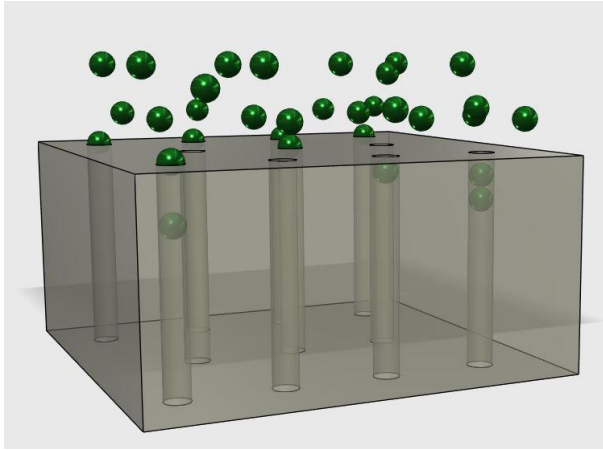


Abbildung 17: Vereinfachte Schemazeichnung zur Blockierung von Poren durch Feedbestandteile, deren hydrodynamischer Durchmesser in etwa dem Porendurchmesser entspricht (grün). Die Feedbestandteile werden erst im Porenvolumen zurückgehalten und verstopfen die jeweilige Pore dadurch, so dass sie für die weitere Filtration nicht mehr zur Verfügung steht. Zur einfacheren Darstellung wurde eine Membran mit zylindrischen Poren angenommen.

Ist der Durchmesser der abzutrennenden Partikel größer als der Porendurchmesser der selektiven Schicht, so kann die Bildung eines Filterkuchens auftreten. Hierbei lagern sich die zurückgehaltenen Partikel auf der Oberfläche der Membran ab und bilden eine Schicht, die zu einem zusätzlichen hydrodynamischen Widerstand führt. Da durch diese Schicht auch andere Feedbestandteile zurückgehalten werden können, kann neben einer niedrigeren Permeabilität auch ein höherer Rückhalt bzw. ein niedrigerer MWCO auftreten. Aus diesem Grund wird die Bildung eines Filterkuchens zum Teil auch absichtlich herbeigeführt, analog zur „traditionellen“ Kuchenfiltration [42,43].

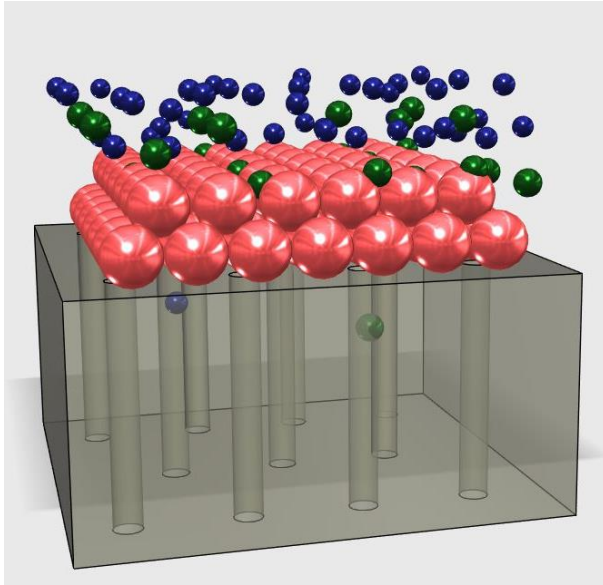


Abbildung 18: Vereinfachte Schemazeichnung zur Bildung eines Filterkuchens. Durch die Ablagerung von Feedbestandteilen, deren hydrodynamischer Durchmesser größer als der Porendurchmesser ist (rot), bildet sich ein Filterkuchen aus, der zwar die Permeabilität durch zusätzlichen Widerstand herabsetzen, den Rückhalt für kleinere Partikel (grün, blau) aber steigern kann. Zur einfacheren Darstellung wurde eine Membran mit zylindrischen Poren angenommen.

### 3.2.3.2 Maßnahmen zur Reduzierung oder Vermeidung von Fouling

Um beim industriellen Einsatz von Membranen die Filtrationsleistung trotz Fouling aufrecht zu erhalten, werden die Membranen (zeitlich gesteuert oder nach Bedarf) durch Rückspülen gesäubert. Dies kann mit Wasser oder speziellen Reinigungslösungen erfolgen. Während des Rückspülens kann die Membran selbstverständlich nicht verwendet werden. Zusätzlich beeinträchtigt jeder Reinigungszyklus die Membran, sei es in Form von chemischer Beanspruchung durch eingesetzte Reinigungsmittel oder in Form von mechanischer Beanspruchung beim Rückspülen. Letztere kann erwiesenermaßen die Porengrößenverteilung von Membranen zu größeren Werten verschieben, was weniger Rückhalt zur Folge hat und die praktische Lebensdauer der Membran verringert [44]. Je effizienter die Anlagerung von Verunreinigungen verhindert werden kann, desto effizienter kann daher die Membraneinheit betrieben werden. Aus diesem Grund werden wo möglich Maßnahmen ergriffen, die den Umfang des Foulings reduzieren, beispielsweise durch die Erzeugung von Turbulenzen nah an

der Membranoberfläche durch den Einsatz von Feedspacern [45,46], die Pulsierung des Feedstroms oder Einblasen von Luft (sog. “air sparging”) [47–49].

Üblicherweise sind diese Gegenmaßnahmen alleine jedoch nicht ausreichend, um Fouling vollständig zu verhindern, weshalb es einen großen Bedarf an Membranen gibt, die eine intrinsisch hohe Resistenz gegenüber Fouling aufweisen, indem sie z.B. der Anlagerung von Verunreinigungen entgegenwirken und/oder eine Reinigung erleichtern.

In der Mikro- und Ultrafiltration von wässrigen Feedströmen ist eine häufig eingesetzte Anti-fouling Maßnahme, die Hydrophilie der Membran zu erhöhen [50]. Dies ist insbesondere bei den in dieser Arbeit behandelten Membranen aus PVDF notwendig, da dieses Material von Natur aus hydrophob ist. Durch möglichst hydrophile äußere als auch innere Oberflächen wird die Interaktion zwischen Membran und potentiell fouling-verursachenden Feedbestandteilen wie beispielsweise Bakterien verringert [51,52].

Es existiert eine Vielzahl an Möglichkeiten, wie die Hydrophilie von Membranen erhöht werden kann. Die am häufigsten eingesetzten Methoden sind der Einsatz von hydrophilen Polymeren als Additiv in der zur Herstellung der Membran benötigten Gießlösung (sog. Blending) [53–55], die Beschichtung der Oberfläche [56–59], und die Behandlung mit Plasma [60–62], welche zusätzlich auch noch zur Beschichtung der Membran mit einem zusätzlichen Polymer genutzt werden kann (sog. “Plasma grafting“) [63].

Nach der Plasmabehandlung ist die Oberfläche der Membran (bis zu einer gewissen Tiefe, die von den Prozessparametern abhängt) deutlich hydrophiler. Dieser Effekt verringert sich jedoch häufig mit der Zeit aufgrund einer schleichenden Umschichtung der Polymerketten [61,63]. Ein weiterer Nachteil dieser und anderer Techniken zur Oberflächenbehandlung oder Beschichtung von Membranen ist, dass einer oder mehrere zusätzliche Schritte während der Membranherstellung notwendig sind, was sowohl die Komplexität als auch den Preis des Herstellungsprozesses erhöht.

Blending benötigt keine zusätzlichen Arbeitsschritte, das jeweilige hydrophile Polymer kann direkt bei der Herstellung der Gießlösung zugegeben werden.

### 3.3 Verwendung von Blockcopolymeren in Membranen

#### 3.3.1 Verwendung als Additiv

Wie bereits in der Einleitung erläutert, sind einige häufig in Membranen eingesetzte hydrophile Additive wasserlöslich und gehen daher zum Teil bereits während der Herstellung der Membran in Lösung, oder können über die Lebensdauer der Membran ausgewaschen werden, wodurch die Membran sukzessiv weniger hydrophil wird und sich die Porengröße in der selektiven Schicht vergrößert [6]. Das in dieser Arbeit verwendete Konzept, das wasserlösliche Additiv durch ein Blockcopolymer mit einem Funktionalblock und einem Ankerblock zu ersetzen, wurde in den vergangenen Jahren bereits mehrfach mit sehr guten Resultaten erprobt. Ein Beispiel hierfür ist Polysulfon-block-Polyethylenglycol (PSF-*b*-PEG), welches als Additiv in PSF Membranen eingesetzt wurde und zu größeren Poren, einer engeren Porengrößenverteilung und einer verminderten Proteinadsorption führte [64].

Ein bekanntes Beispiel ist auch das Triblock Copolymer Polyethylenoxid-block-Polypropylenoxid-block-Polyethylenoxid (PEO-*b*-PPO-*b*-PEO), welches kommerziell unter dem Namen Pluronic® erhältlich ist. Der Einsatz dieses Copolymers in Membranen führte laut mehrerer Publikationen zu Membranen mit ausgeprägter Foulingresistenz und allgemein verbesserter Trennleistung [65–67].

Auch Propfcopolymere können als Additiv geeignet sein, so wurde zum Beispiel Polyvinylchlorid-*g*-Polymethylmethacrylat in Membranen aus Polyvinylchlorid eingesetzt, wodurch Hydrophilie, Permeabilität und die Resistenz gegenüber Fouling erhöht wurden [68].

#### 3.3.2 Verwendung als neuartiges Membranmaterial

Eine andere Art, wie Blockcopolymere zur Herstellung von Filtrationsmembranen mit sehr hoher Leistung genutzt werden können, liegt in ihrer Eigenschaft begründet, unter den richtigen Umständen selbstständig hochgradig geordnete Strukturen auszubilden. Diese Selbstanordnung kann genutzt werden, um asymmetrische Membranen herzustellen, deren selektive Schicht aus einer dichten Packung gleichgroßer Poren besteht. Durch die extrem geringe



Porengrößenverteilung lassen sich mit diesen Membranen theoretisch sehr steile Siebkurven erreichen, was besonders bei der Trennung von Proteingemischen und ähnlich komplexen Trennaufgaben vorteilhaft sein dürfte. Die Anzahl der Poren pro Flächeneinheit grenzt an die geometrisch maximal erreichbare, daher versprechen diese Membranen zusätzlich zur beschriebenen Selektivität auch eine sehr hohe Permeabilität. Eine sehr gute Zusammenfassung des Themas wurde von V. Abetz veröffentlicht [14]. Darin wurde unter anderem auch beschrieben, dass es möglich ist, die Porengröße der beschriebenen Membranen durch das Mischen von Copolymeren mit unterschiedlicher Molmasse zu steuern. Dies würde die gezielte Herstellung von Membranen für spezifische Trennprobleme durch geringe Anpassungen der Gießlösungszusammensetzung ermöglichen.

Der größte Nachteil des Ansatzes, Membranen aus selbstanordnenden Blockcopolymeren herzustellen, liegt jedoch im Preis dieser Polymere. Da es sich hierbei -im Gegensatz zu typischen Membranmaterialien- um Spezialchemikalien handelt, deren Herstellung zum Teil sehr aufwendig ist, lohnt sich der Einsatz der daraus hergestellten Membranen zurzeit vermutlich nur in wenigen Fällen.

Das in dieser Arbeit verwendete PEO-*b*-PMMA besitzt ebenfalls die Möglichkeit zur Selbstanordnung, wie z.B. Wei et al. [69] bereits gezeigt haben. Bis heute wurde jedoch -soweit dem Autor bekannt- keine Verwendung dieses Blockcopolymers in Filtrationsmembranen in der Literatur beschrieben.

### 3.3.3 Stand der Forschung

#### 3.3.3.1 Verwendung von PMMA in Membranen

Es ist bekannt, dass PMMA eine hohe Kompatibilität zu PVDF aufweist. In der Vergangenheit wurde dies bereits durch Nunes und Peinemann genutzt, um die Eigenschaften von PVDF Membranen zu verbessern. Sie konnten zeigen, dass die Zugabe von geringen Mengen PMMA zu Gießlösungen für PVDF Membranen die Permeabilität der daraus erhaltenen Membranen erhöht, ohne den Rückhalt von PEG negativ zu beeinflussen [70].

Als Grund hierfür wurde eine erhöhte Anzahl an Poren mit Durchmessern zwischen 10 und 30 nm in der selektiven Schicht, sowie eine höhere Hydrophilie von PMMA im Vergleich zu PVDF genannt, was durch die dargestellten Daten belegt wird. Oberhalb einer PMMA-Konzentration von 1,5 % in der Gießlösung sinkt die Porosität wieder, was als Resultat der steigenden Polymerkonzentration verstanden werden kann, aus der eine schnellere Ausfällung und damit eine dichtere selektive Schicht resultiert. Bedauerlicherweise reduzieren zwei Umstände die Aussagekraft der Publikation für das betrachtete System, welches ansonsten eine hohe Relevanz für die in dieser Arbeit behandelten Membranen aufweist. Zum einen besitzt die PMMA-freie Referenzmembran eine völlig andere Gießlösungszusammensetzung (10 % PVDF bei der Referenzmembran gegenüber 19 % PVDF bei allen Membranen mit PMMA) und ist damit nicht vergleichbar. Hierbei könnte es sich natürlich auch um einen simplen Druckfehler handeln, zumal die Zusammensetzung der Referenzmembran nur in der ersten Tabelle der Publikation genannt wird (in nachfolgenden Tabellen wird die Membran nur noch mit „PVDF“ bezeichnet), während für alle anderen Membranen die Gießlösungszusammensetzung in allen Tabellen genannt wird („19% PVDF/X.Y% PMMA“). Zusätzlich sind bei den Permeabilitäts- und Rückhaltwerten der Referenzmembran als einziges keine Standardabweichungen angegeben, so dass der Eindruck entsteht, es könnte sich um eine einzelne Messung gehandelt haben. Sowohl die Vergleichbarkeit als auch die Genauigkeit der Daten der Referenzmembran sind daher zweifelhaft, so dass nur die Trends innerhalb der Gruppe der PMMA-enthaltenden Membranen betrachtet werden können.

Zum anderen wird zur Messung des Rückhaltes nur eine einzelne Testsubstanz (PEG,  $M_{\text{Nominell}} = 35 \text{ kDa}$ ) verwendet. Die dargestellten Daten zur Porengrößenverteilung lassen bei PMMA-Konzentrationen von 0,5 – 5 % eine zunehmende Verschiebung der Porengrößen zu größeren Werten erkennen, die sich bei der Verwendung von mehreren Testsubstanzen (mit ausreichend geringer Molmasse) oder der Aufnahme einer vollständigen Siebkurve auch in den Rückhaltwerten zeigen müsste. Durch die ausschließliche Verwendung des genannten PEGs als Modellsubstanz bleibt der Rückhalt bei PMMA Konzentrationen zwischen 0,5 % und 1,5 % im Bereich von 64 – 69 %, bevor er bei einer PMMA Konzentration von 2 % auf 58 % bzw. bei 5 % PMMA auf 38 %

sinkt. Die Aussage, dass die Zugabe von PMMA (in geringen Konzentrationen) zur Erhöhung der Permeabilität ohne Verlust von Rückhalt führt, ist daher nur für die verwendete Modells substanz richtig, nicht aber für den Rückhalt der Membran im Allgemeinen.

Dennoch bietet die Publikation wichtige Erkenntnisse über das System PVDF/PMMA, die interessante Parallelen zum in dieser Arbeit behandelten System PVDF/PEO-*b*-PMMA aufweisen. Insbesondere betrifft das die in beiden Systemen nachgewiesene erhöhte Porosität (siehe 5.3.5)

### 3.3.3.2 Herstellung und Anwendung von PEO-*b*-PMMA

Die Synthese des in dieser Arbeit verwendeten Diblock Copolymers PEO-*b*-PMMA wurde bereits mehrfach in der Literatur beschrieben. Sie ist sowohl durch lebende anionische Polymerisation [71], Gruppentransferpolymerisation [72] als auch Atom Transfer Radikal Polymerisation (ATRP) [69,73] möglich. Bei Verwendung von Gruppentransferpolymerisation und ATRP basiert die Synthese auf Polyethylenoxidmethylether, welches in einer breiten Auswahl an Molmassen kommerziell erhältlich ist. Da so der erste Block bereits nahezu vollständig vorliegt, ist die Synthese des Copolymers deutlich einfacher als bei den meisten anderen Blockcopolymeren, bei denen beide Blöcke synthetisiert werden müssen. Dies könnte für mögliche industrielle Anwendungen sehr vorteilhaft sein.

Die Fähigkeit von PEO-*b*-PMMA zur Selbstanordnung in hochgradig geordnete Strukturen wurde bereits in der Literatur besprochen, so zum Beispiel durch Wei et al. [69], die das selbstangeordnete Copolymer als Templat zur Herstellung von mesoporösem Kohlenstoff verwendet haben. Eine Weitere in der Literatur veröffentlichte Anwendung von PEO-*b*-PMMA ist der durch Xiao et al. [74] beschriebene Einsatz als Additiv in makroporösen PVDF Membranen für Polymerelektrolyte. Durch den Einsatz des Copolymers wurde hierbei unter anderem eine deutlich gesteigerte Porosität erreicht, die auch in der hier vorliegenden Arbeit festgestellt wurde. Bis zum Zeitpunkt der Anfertigung dieser Arbeit ist dem Autor jedoch kein Einsatz von PEO-*b*-PMMA in Filtrationsmembranen durch andere Forschungsgruppen bekannt.

## 4. Experimenteller Teil

### 4.1 Polymersynthese

Zur Synthese des in dieser Arbeit verwendeten Blockcopolymers PEO-*b*-PMMA wurden bereits mehrere Vorschriften veröffentlicht (z.B. [73],[69]). Zu Beginn der vorliegenden Arbeit wurden mehrere aus der Literatur bekannte Synthesen getestet und auf Basis der erhaltenen Ergebnisse eine optimierte Vorschrift erstellt. Die optimierte Vorschrift und die gegenüber den Literaturangaben gemachten Änderungen werden in den folgenden Kapiteln beschrieben.

#### 4.1.1 Synthese des Makroinitiators „PEO-Br“

Ausgehend von kommerziell erhältlichem Polyethylenoxidmethylether wurde durch die Reaktion mit 2-Bromisobutyrobromid ein Makroinitiator erhalten, welcher durch eine nachfolgende ATRP zu PEO-*b*-PMMA umgesetzt wurde (siehe Reaktionsschemata in Abbildung 19 und Abbildung 20). Als Lösungsmittel für die Makroinitiatorsynthese wurde in der Literatur [69] eine Mischung aus THF und Pyridin verwendet. Während der ersten Synthese wurde jedoch festgestellt, dass der eingesetzte Polyethylenoxidmethylether in der verwendeten Molmasse von nominell 5 kDa im Gegensatz zur in der Literatur verwendeten Substanz mit einer Molmasse von 2 kDa nicht ausreichend in der THF/Pyridin Mischung löslich war. Aus diesem Grund wurde für die Synthese des Makroinitiators bei allen folgenden Synthesen DCM eingesetzt. Zusätzlich wurde an Stelle des ursprünglich eingesetzten Pyridins in späteren Synthesen Triethylamin zum Abfangen der entstehenden Bromwasserstoffsäure verwendet, da sich dieses nach der Synthese leichter entfernen ließ.

Nach der Optimierung wurde die Synthese folgendermaßen durchgeführt (Beispiel für  $M_{\text{Macroinitiator}} = 5 \text{ kDa}$ ):

250 g (0,05 mol) Polyethylenoxidmethylether wurden in 1,25 l DCM gelöst. 6,93 ml (0,05 mol) Triethylamin wurden unter Rühren hinzugegeben und die Lösung wurde in einem Eisbad auf  $\leq 5 \text{ °C}$  gekühlt. Danach wurden 24,72 ml (0,2 mol) 2-Bromisobutyrobromid in 75 ml DCM tropfenweise in 45 Minuten unter Rühren hinzugegeben, wobei die Kühlung weiter aufrechterhalten wurde. Die Lösung

$$\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\left(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}\right)_m\text{H} \xrightarrow[\text{Et}_3\text{N} / \text{DCM}]{\text{2-Bromisobutyrobromid}} \text{H}_3\text{C}-\text{O}-\left(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}\right)_m-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$$

Poly(ethylenoxid) methylether                      PEO-Makroinitiator

In einigen Fällen wurde Polyethylenoxidmethylether verwendet, welcher bereits eine längere Zeit geöffnet gelagert worden war. Da bei Stichproben per Karl-Fischer-Titration geringe Mengen Wasser nachgewiesen wurden, wurde das Polymer in diesen Fällen vor der Verwendung für 24 h im Vakuumtrockenschrank bei 40 °C und  $\leq 20$  mbar getrocknet.

$$\begin{array}{c}
 \text{H}_3\text{C}-\text{O}-\left(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}\right)_m-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{Br} \\
 \text{PEO-Makroinitiator}
 \end{array}
 \xrightarrow[\text{CuBr / PMDETA / Dioxan}]{\text{MMA}}$$

$$\begin{array}{c}
 \text{R-X} + \text{Cu(I)X/L} \xrightleftharpoons[k_{\text{Deaktivierung}}]{k_{\text{Aktivierung}}} \text{R}\cdot \\
 \text{R}\cdot \xrightarrow{k_{\text{Rekomb. ; Transf.}}} \text{X-Cu(II)X/L} \\
 \text{R}\cdot \xrightarrow{k_{\text{Polymerisation}} \text{ (+M)}} \text{PEO-}b\text{-PMMA}
 \end{array}$$

$$\text{PEO-}b\text{-PMMA}$$

38

Nach erfolgter Optimierung wurde die Synthese folgendermaßen durchgeführt (Beispiel für  $M_{\text{PEO}} = 5 \text{ kDa}$ ,  $M_{\text{PMMA}} = 26 \text{ kDa}$ ):

Ein 3 L Dreihalskolben wurde mit einem Kühler, einem Gaseinleitungsrohr und einem Magnetrührstab ausgestattet und unter eine Argonatmosphäre gesetzt. 40 g (0,008 mol) des unter 4.1.1 beschriebenen Makroinitiators wurden im Schutzgasgegenstrom hinzugegeben und in 1,2 l entgastem 1,4-Dioxan gelöst. Die Lösung wurde unter Rühren auf 60 °C aufgeheizt, währenddessen wurde die Apparatur wiederholt partiell evakuiert und mit Argon gefüllt, um eventuell noch vorhandenen Sauerstoff zu entfernen.

4,24 ml (0,02 mol) PMDETA und 2,91 g (0,02 mol) Kupfer(I) bromid wurden im Schutzgasgegenstrom hinzugegeben. Nachdem anhand der grünen Farbe zu erkennen war, dass sich der Kupferkomplex gebildet hatte, wurden 208,7 ml (1,96 mol) entgastes MMA hinzugegeben, wodurch die Reaktion gestartet wurde.

Nach Ablauf von 24 Stunden wurde die Reaktion gestoppt, indem über das Gaseinleitungsrohr 5 Minuten lang Luft durch die Reaktionslösung gepumpt wurde. 500 ml DCM wurden hinzugegeben, um die Viskosität der Lösung zu verringern, bevor der Kupferkomplex über eine mit neutralem Aluminiumoxid gefüllte Säule abgetrennt wurde. Ein Teil des Lösungsmittels wurde mittels eines Dünnschichtverdampfers entfernt, um eine möglichst hochviskose Lösung zu erhalten. Diese wurde in einen großen Überschuss Methanol getropft, wodurch das Blockcopolymer ausfiel. Das Polymer wurde für einige Stunden im gerührten Fällungsbad belassen, um eventuell vorhandene Verunreinigungen zu entfernen. Mögliche nicht-reaktive Anteile des Makroinitiators sowie PEO-*b*-PMMA mit sehr geringem PMMA-Anteil (z.B. durch frühzeitige Terminierungsreaktionen) sind in Methanol löslich und können so entfernt werden. PEO-*b*-PMMA mit einer Molmasse oberhalb von ca. 20 kDa (bei 5 kDa PEO Anteil) quillt zwar, ist aber nicht mehr löslich.

Das Polymer wurde danach aus dem Fällungsbad entfernt und im Vakuumtrockenschrank bei 40 °C für mindestens 48 Stunden getrocknet.

Nach der Synthese wurde das Polymer mittels  $^1\text{H}$ -NMR Spektroskopie und GPC analysiert.

#### 4.1.3 Synthese von PMMA mittels ATRP

Um Vergleiche zum Blockcopolymer ziehen zu können, wurde auch PMMA Homopolymer mittels ATRP hergestellt. Die Synthese wurde analog zur unter 4.1.2 beschriebenen Synthese des Blockcopolymers durchgeführt, statt des Makroinitiators wurde jedoch Propionylbromid eingesetzt.

Eingesetzt wurden 0,5 g (0,0035 mol) Propionylbromid in 500 ml Dioxan sowie 1,58 g (0,009 mol) PMDETA, 1,31 g (0,009 mol) Kupfer(I) bromid und 106,2 g (1,06 mol) MMA. Dies entsprach einer theoretischen Molmasse von  $M_{\text{PMMA}} = 30 \text{ kDa}$ .

#### 4.2 Herstellung von Membranen

Die in dieser Arbeit hergestellten Membranen wurden entweder nach dem NIPS Prozess (PVDF Membranen, mit und ohne Blockcopolymer bzw. auf PEO-*b*-PMMA basierende Membranen) oder mittels EIPS (Blockcopolymer-Kompositmembranen per Spin-Coating) hergestellt.

Selbstverständlich kann es auch bei den per NIPS hergestellten Membranen in geringem Maße zur Verdampfung von Lösemittel und der Aufnahme von Wasser aus der Umgebungsluft gekommen sein, was einem EIPS bzw. VIPS Prozess nahekäme und einen Einfluss auf die spätere Porenstruktur der Membran gehabt haben könnte. Die eigentliche Phaseninversion erfolgte allerdings durch Lösemittel-Nichtlösemittelaustausch im Fällungsbad, also mittels des NIPS Mechanismus. Der Einfluss des VIPS Prozesses auf die Membran wurde minimiert, indem die Membranen in einer Klimakammer hergestellt wurden, die durch das Einleiten von trockener Druckluft auf  $\leq 30 \%$  relativer Luftfeuchtigkeit gehalten wurde. Der Einfluss eines möglicherweise parallel ablaufenden VIPS Prozesses ist daher als gering einzuschätzen.

Bei den aus reinem Blockcopolymer per Spin-Coating und dem EIPS Prozess hergestellten Membranen ist ein möglicher Einfluss des VIPS Prozesses ebenfalls als gering zu erachten. Da die eingesetzten Lösemittel (THF, bzw. THF/Ethanol Mischungen verschiedener Zusammensetzung) relativ leicht flüchtig und die verwendeten Mengen sehr gering waren, ist davon auszugehen, dass der Verdampfungsvorgang innerhalb sehr kurzer Zeit ( $< 1 \text{ Minute}$ ) abgeschlossen war.

#### 4.2.1 Nichtlösemittel-induzierte Phaseninversion (NIPS)

Die Zusammensetzung der Gießlösung der mittels NIPS innerhalb dieser Arbeit hergestellten Membranen basierte auf einer innerhalb der Arbeitsgruppe durch Thorsten van den Berg entwickelten Gießlösung (siehe Tabelle 1) [75]. Da die daraus hergestellten Membranen eine relativ hohe Filtrationsleistung aufwiesen, wurden sie im direkten Vergleich eingesetzt, um die durch das Copolymer bewirkten Änderungen der Filtrationsleistung und Foulingresistenz beurteilen zu können. Membranen mit dieser Gießlösungszusammensetzung werden im folgendem mit der Kurzbezeichnung „PVP“ gekennzeichnet.

**Tabelle 1: Zusammensetzung der Basis-Gießlösung, übernommen aus [75].**

Substanz	Massenanteil [%]
PVDF	16
PVP (K90)	1
NMP	83

Zu der in Tabelle 1 aufgeführten Zusammensetzung der Basis-Gießlösung wurden noch 1 % PEO-*b*-PMMA und bis zu 1 % Metallsalz hinzugegeben, wodurch sich der Lösemittelanteil entsprechend verringerte. Die Zusammensetzung ist in Tabelle 2 aufgeführt. In Einzelfällen wurden auch höhere Anteile PEO-*b*-PMMA verwendet, bzw. kein PVP hinzugegeben, wodurch sich der Anteil des Lösemittels entsprechend veränderte.

**Tabelle 2: Zusammensetzung der Gießlösung der für diese Arbeit hergestellten Membranen mit PEO-*b*-PMMA als funktionalem Additiv. Wenn nicht anders angegeben, wurde PEO-*b*-PMMA mit einer molaren Masse von 31 kDa verwendet (PEO<sub>5k</sub>-*b*-PMMA<sub>26k</sub>)**

Substanz	Massenanteil [%]
PVDF	16
PVP (K90)	1
PEO <sub>5k</sub> - <i>b</i> -PMMA <sub>26k</sub>	1
Metallsalz (CuCl, FeCl <sub>2</sub> , LiBr, etc.)	≤ 1
NMP	≥ 82

In einem anderen Teil der vorliegenden Arbeit (siehe Kapitel 5.4.3.2) wurden Membranen hergestellt, die nicht auf PVDF basierten, sondern größtenteils aus PEO-*b*-PMMA bestanden. Hierfür wurde die in Tabelle 3 aufgeführte



Gießlösungszusammensetzung verwendet. Das aufgeführte PVP wurde verwendet, um eine für die Verarbeitung ausreichend hohe Viskosität der Gießlösung zu erreichen.

**Tabelle 3: Zusammensetzung von Gießlösungen, die zur Herstellung von auf PEO-*b*-PMMA basierenden Membranen verwendet wurden.**

<b>Substanz</b>	<b>Massenanteil [%]</b>
PEO <sub>5k</sub> - <i>b</i> -PMMA <sub>26k</sub>	18
PVP (K90)	3
Optional: Metallsalz (CuCl, FeCl <sub>2</sub> )	0,5
Lösemittel: DMAc, DMF, DMSO, 1,4- Dioxan	≥ 78,5

Die benötigte Gießlösung wurde hergestellt, indem alle Komponenten in einen 100 – 250 ml Erlenmeyerkolben mit NS 29 Schliff eingewogen und luftdicht verschlossen bei 40 – 50 °C für mehrere Tage magnetisch gerührt wurden, bis keine ungelösten Partikel mehr sichtbar waren. Zuerst wurde das Lösemittel NMP direkt in den Kolben eingewogen, bevor ein Magnetrührstab hinzugegeben und der Kolben auf eine Rührplatte gestellt wurde. Die weiteren Bestandteile wurden in der Reihenfolge Blockcopolymer, PVDF, PVP in Wägeschiffchen eingewogen und langsam unter Rühren in den Kolben gegeben. Die Reihenfolge wurde gewählt, damit die Auflösung der zuerst zugegebenen Komponenten möglichst weit voranschreiten konnte, bevor durch Zugabe des PVP die Viskosität deutlich erhöht wurde, was die weitere Auflösung sichtbar verlangsamte. Gleichzeitig wurde versucht, sowohl die Polymere als auch das Lösemittel nicht länger als nötig der Luftfeuchtigkeit der Umgebung auszusetzen, um eine Wasseraufnahme während dieser Zeit zu minimieren. Bei Gießlösungen, die Metallsalze enthalten sollten, wurde das Salz erst zugegeben, nachdem sich die Polymere nahezu vollständig gelöst hatten.

Die fertige Gießlösung wurde vor Benutzung für eine halbe Stunde entgast. Dafür wurde der Erlenmeyerkolben offen in einen Exsikkator gestellt, welcher über die unregelmäßige Vakuumleitung der Membranpumpe am Dünnschichtverdampfer evakuiert wurde.

Während dieser Zeit wurde die Klimakammer vorbereitet. Hierfür wurde das Ventil der angeschlossenen Druckluftleitung vollständig geöffnet und über ein Hygrometer die Luftfeuchtigkeit im Inneren der Klimakammer überwacht. Üblicherweise wurden die gewünschten  $\leq 30\%$  relative Luftfeuchtigkeit innerhalb von 15 – 30 Minuten erreicht. Die Druckluftleitung wurde erst nach Beendigung der Membranherstellung wieder geschlossen, so dass ein relativ konstanter Strom trockener Luft durch die Kammer bestand.

Die Glasplatten, auf denen die Membranen hergestellt werden sollten, wurden vor Benutzung mit Aceton abgewaschen, mit Papiertüchern abgewischt und bis zur Verwendung in der Klimakammer aufbewahrt. Ein Rakel mit 350  $\mu\text{m}$  Spalthöhe wurde auf gleiche Art gesäubert und getrocknet.

Wasserbäder wurden in ausreichender Anzahl vorbereitet, so dass jede hergestellte Membran in ein eigenes Wasserbad gelegt werden konnte.

Die entgaste Gießlösung wurde aus dem Exsikkator entnommen und bis zur Verwendung luftdicht verschlossen. Eine der zuvor gesäuberten Glasplatten wurde auf dem in der Klimakammer aufgebauten Beschichtungsgerät (Erichsen COATMASTER) platziert und der Rakel an der Anfangsposition an einem Ende positioniert. Das Gerät wurde eingeschaltet und auf eine Geschwindigkeit von 5  $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$  eingestellt. Eine abgeschätzte Menge Gießlösung wurde gleichmäßig vor der gesamten Breite des Rakels verteilt und das Beschichtungsgerät gestartet. Sobald der Rakel die gesamte Länge der Glasplatte passiert hatte, wurde diese entnommen und in eines der bereitgestellten Wasserbäder eingetaucht. Kleine Glasstreifen wurden an den Rändern der ausfallenden Membran positioniert, um diese am Boden des Wasserbades zu fixieren.

Um eine vollständige Ausfällung zu garantieren, wurde die Membran für mindestens 24 h im Wasserbad belassen, wobei nach einer Stunde das Wasser gewechselt wurde.

#### 4.2.2 Verdampfungs-induzierte Phaseninversion (Evaporation Induced Phase Inversion, EIPS)

Die Verdampfungs-induzierte Phaseninversion wurde verwendet, um Filme und Membranen aus reinem Copolymer herzustellen. Ziel dieser Versuche war es, Bedingungen zu finden, unter denen die Selbstanordnung des Copolymers für die Herstellung von Membranen genutzt werden kann. Hierbei sollte eine hochgeordnete Struktur aus dichtgepackten Poren gleicher Größe erreicht werden, wie sie in Kapitel 3.3.2 beschrieben wird.

Für die Versuche wurden Copolymerlösungen mit Konzentrationen zwischen 5 % und 25 % in THF und THF/Ethanol Lösemittelgemischen verschiedener Zusammensetzung hergestellt. In einem Teil der Experimente wurden zusätzlich CuCl bzw. FeCl<sub>2</sub> zugegeben.

Die Copolymerlösungen wurden entweder mittels Spin-Coating auf Trägermaterialien (PET track-etched Membran mit 0,4 µm Porengröße bzw. selbst hergestellte PVDF Membranen der „PVP“, „BCP“ oder „BCP/0,42% CuCl“-Reihe) aufgebracht, oder mit einem Rakel auf Glasplatten ausgestrichen. In beiden Fällen wurde das Lösemittel bei Raumtemperatur und Umgebungsfeuchtigkeit verdunsten lassen. Bei per Spin-Coating auf Trägermaterialien hergestellten Proben war üblicherweise eine Entnahme aus der Probenhalterung ohne weiteres möglich. Die auf Glasplatten hergestellten Membranen und Filme wurden nach vollständigem Verdampfen des Lösemittels in ein Wasserbad eingetaucht, wodurch sich der Copolymerfilm von der Glasplatte ablöste. Aufgrund der geringen mechanischen Stabilität der Filme wurden diese in vielen Fällen bei der Entnahme aus dem Wasserbad zerstört. In diesen Fällen wurden mit einer Kunststoffpinzette möglichst große Stücke aus dem Wasserbad entnommen und in Petrischalen überführt. Ober- und unterhalb der Filmprobe befand sich dabei jeweils ein fusselfreies Tuch, um ein Anhaften der Probe an der Kunststoffoberfläche der Petrischale nach dem Verdunsten des Wassers zu verhindern. Es wurde versucht, die ursprüngliche Probenausrichtung beizubehalten; die Seite des Films, die bei der Herstellung nach oben zeigte, sollte auch in den Petrischalen oben sein. Da ein großer Teil der so hergestellten Proben vollständig durchsichtig waren, konnte eine Markierung mit einem Farbpunkt (analog zu den REM und AFM Proben) nicht

verwendet werden. Wenn genügend Probenmaterial zur Verfügung stand, wurden stattdessen kleine Stücke farbiges Klebeband verwendet.

Ein Teil der beschriebenen Experimente wurde durch Sebastian Egnér im Rahmen seiner Vertiefungsarbeit durchgeführt.

#### 4.2.3 Trocknung der Membranen

Es wurde auf mehrere Arten versucht, die selbst hergestellten Membranen zu trocknen, ohne die Trennleistung zu beeinflussen. In Vorversuchen war es nicht möglich gewesen, eine akzeptable Trennleistung bei Membranen zu erhalten, die ohne Vorbehandlung bei Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur (ca. 40 °C) getrocknet wurden. Daher wurde zunächst die Lösemittelaustauschtechnik eingesetzt, bei der die feuchte Membran zunächst in einen kurzkettigen Alkohol (Methanol, Ethanol oder Isopropanol) eingelegt wird. Dieser ersetzt das Wasser in den Poren und wird anschließend in einem zweiten Bad durch Hexan ersetzt, welches schließlich bei Raumtemperatur verdampfen lassen wird. Durch die geringere Oberflächenspannung des Hexans sollen Beschädigungen der Poren während des Verdampfens verringert werden.

Zuletzt wurde auch Gefriertrocknung eingesetzt. Hierfür wurden im Gegensatz zu den anderen Methoden, bei denen ganze Membranen verwendet wurden, Proben im passenden Durchmesser für die verwendeten Filtrationszellen ausgestanzt und erst danach getrocknet, um Kapazität im Gefriertrockner zu sparen.

## 4.3 Charakterisierungsmethoden

### 4.3.1 Gelpermeationschromatographie

Die Gelpermeationschromatographie (GPC) wurde in dieser Arbeit mit zwei Zielen eingesetzt. Zum einen wurden damit Molmasse und –verteilung des Copolymers nach der Synthese ermittelt. Hierfür wurden zwei GRAM analytical linear Säulen und ein ETA-2020 Differentialrefraktometer-Viskosimeter Detektor (WGE Dr. Bures) verwendet. Als Eluent wurde Dimethylacetamid mit  $0,01 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  LiBr bei einer Flussrate von  $1 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  eingesetzt.

Zum anderen wurde durch Analyse von Feed- und Permeatproben aus Filtrationsexperimenten der MWCO von Membranen bestimmt (siehe 4.3.6). Hierzu wurden zwei PSS SUPREMA analytical linear M Säulen und ein Shodex RI 101 Detektor eingesetzt. Als mobile Phase wurde eine wässrige Lösung von  $10 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  Natriumazid mit einer Flussrate von  $1 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  verwendet.

Die GPC Anlage für wässrige Proben wurde mittels Dextran Standards, die für DMAc Lösungen mittels PMMA Standards kalibriert. Zur Auswertung der gemessenen Daten wurde die Software PSS WinGPC UniChrom, Build 2830, (PSS – Polymer Standards Services, Deutschland) eingesetzt.

Alle GPC Analysen wurden von Dr. Jackelyn Aragon Gomez durchgeführt.

### 4.3.2 Protonen-Kernspinresonanzspektroskopie ( $^1\text{H}$ -NMR Spektroskopie)

Alle  $^1\text{H}$ -NMR Spektren für diese Arbeit wurden mit einem Bruker DMX-300 bei Raumtemperatur aufgenommen.

Die  $^1\text{H}$ -NMR Spektroskopie wurde in dieser Arbeit vor allem verwendet, um die Molmasse des Diblock Copolymers nach der Synthese zu bestimmen und um nachzuweisen, welches Salz in der Lage ist mit welchem der Copolymerblöcke einen Komplex zu bilden. In diesem Zusammenhang konnten auch weitere Belege für die Ausbildung von durch Salz induzierten Copolymermizellen und die räumliche Anordnung (Kern/Korona) der Blöcke erhalten werden.

Die Bestimmung der Molmasse des Copolymers wurde anhand des Verhältnisses des jeweils intensivsten Peaks beider Blöcke (3,62 ppm für PEO bzw. 3,58 ppm

für PMMA) durchgeführt. Unter Berücksichtigung der Anzahl der jeweiligen Protonen und der bekannten Molmasse des PEO Blocks konnte die zahlenmäßig mittlere Molmasse des PMMA Blocks berechnet werden. Ein beispielhaftes Spektrum mit Zuordnung der Peaks befindet sich in Abbildung 21.

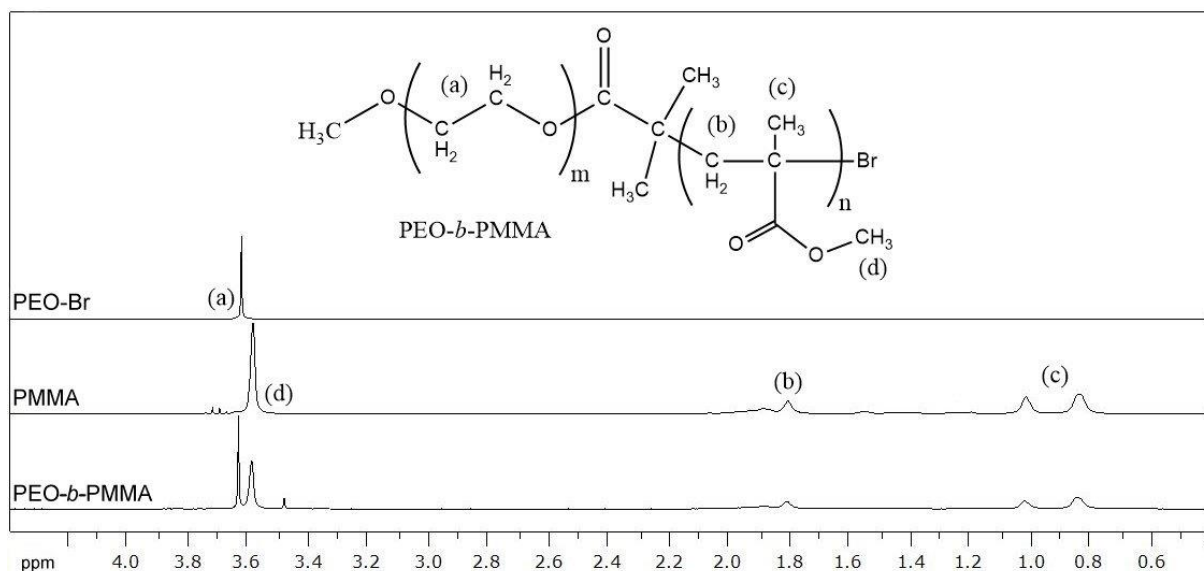


Abbildung 21:  $^1\text{H}$ -NMR Spektren von „PEO-Br“ Makroinitiator, PMMA Homopolymer und des Diblock Copolymers PEO-*b*-PMMA (beispielhaft).

Zur Untersuchung des postulierten PEO-Metallion Komplexes wurden Lösungen des Copolymers in deuteriertem Chloroform mit bis zu 0,009 Gew.-% verschiedener Metallsalze (Kupfer(I)chlorid, Kupfer(II)chlorid, Eisen(II)chlorid, Lithiumbromid) versetzt und mittels  $^1\text{H}$ -NMR Spektroskopie analysiert.

Wird ein Polymer-Metall Komplex gebildet, werden die benachbarten Protonen entschirmt, was in einer Tieffeldverschiebung der entsprechenden Peaks resultiert. Wenn Mizellen gebildet werden, wird die Mobilität der Protonen im Kern eingeschränkt, was den entsprechenden Peak signifikant verbreitert [7].

#### 4.3.3 Rheologie

Die für diese Arbeit benötigten rheologischen Messungen wurden mit einem Rheometer des Typs Physica MCR301 der Firma Anton Paar durchgeführt. Als Messgeometrie kamen Kegelplatten mit einem Durchmesser von 25 mm und 50 mm und einem Winkel von  $1^\circ$ , mit und ohne „TruGap™“ Funktionalität zum Einsatz.

Die Rheologie wurde einerseits zur Voruntersuchung der DLS Proben verwendet, da für deren Analyse die Viskosität relevant ist. Außerdem wurden auch die Viskosität von Polymerlösungen mit und ohne Zusatz von Salz bzw. Wasser gemessen, um Informationen über die eventuelle Bildung von Mizellen und die dafür notwendigen Bedingungen zu erhalten.

Die Viskosität einer Polymerlösung hängt neben der Art des Polymers und der molaren Masse auch von der Temperatur und der Lösemittelqualität ab [76]. In einem für beide Blöcke von PEO-*b*-PMMA relativ gutem Lösemittel, wie dem verwendeten NMP, ist davon auszugehen, dass das Copolymer in weitgehend expandierter Form vorliegt. Die Bildung von Mizellen sollte daher über die Messung der Viskosität nachweisbar sein, da sich mit ihrer Anordnung auch die Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten verändern.

#### 4.3.4 Dynamische Lichtstreuung (DLS)

PEO-*b*-PMMA Lösungen wurden mittels DLS untersucht, um eine mögliche Bildung von Copolytermizellen, beziehungsweise die dafür notwendigen Bedingungen nachweisen zu können. Hierzu wurden zum einen Lösungen mit 10 Gew.-% Polymer, 0,1 Gew.-% Salz- und 5 Gew.-% Wasser analysiert, die verschiedene Salzarten enthielten; zum anderen wurden die Salz- und Polymerkonzentration und -molmasse variiert, um den jeweiligen Einfluss auf die Bildung von Mizellen zu ermitteln. Als Lösemittel wurde in beiden Fällen NMP verwendet.

In einem anderen Experiment wurde eine Lösung von 10 Gew.-% PEO-*b*-PMMA und 1 Gew.-% Kupfer(I)chlorid in NMP, sowie eine entsprechende Lösung ohne Salz in Dialysemembranen gefüllt, welche in einem Wasserbad für zwei Wochen geschüttelt wurden. Das Wasserbad wurde nach einer Woche ersetzt und die durch das ausfallende Polymer erhaltene Suspension mittels DLS untersucht. Ziel des Experimentes war es, das Verhalten des Copolymers bei langsamer Verschlechterung der Lösemittelqualität zu untersuchen. Da das Copolymer in Wasser unlöslich ist, gab es die Hoffnung feste Partikel zu erhalten, die durch DLS

und REM Untersuchungen Rückschlüsse auf die Form und Größe der Mizellen in Lösung und den Einfluss des Salzes erlauben.

Wenn nicht anders angegeben, wurde als Lösemittelviskosität in den Analyseinstellungen die Viskosität des reinen Lösemittelgemisches (95 % NMP, 5 % Wasser) eingesetzt.

#### 4.3.5 Bestimmung der Aktivität des Makroinitiators

Da in manchen Fällen die Ergebnisse der Polymersynthese auf nicht vollständig reaktiven Makroinitiator hindeuteten, wurde versucht den Bromgehalt des Makroinitiators zu bestimmen. Ein Bromgehalt unterhalb des Erwartungswertes weist auf eine unvollständige Umsetzung in der Synthese des Makroinitiators hin. Da eine direkte Analyse über NMR oder IR aufgrund des geringen Anteils der Endgruppe am Polymer nicht ausreichend genau war, wurde das Brom vom Polymer abgespalten und die Konzentration über eine Leitfähigkeitstiteration mit Silbernitratlösung ermittelt. Hierzu wurden 1,0 g Makroinitiator und 50 ml einer 0,1 M Natriumhydroxidlösung in einem Einhalskolben eingewogen und für 12 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Die abgekühlte Lösung wurde mit verdünnter Salpetersäure neutralisiert, in einen 100 ml Messkolben überführt und mit Reinstwasser aufgefüllt. Mit der so erhaltenen Lösung wurden Leitfähigkeitstiterationen mit 0,01 M Silbernitratlösung durchgeführt, um so den Bromgehalt zu bestimmen.

Durch Zugabe der Silbernitrat Maßlösung wurde Silberbromid gebildet, welches ausfiel. Aufgrund der höheren molaren Leitfähigkeit der durch die Titeration entfernten Bromidionen ( $78,1 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ ) im Vergleich zu den hinzugefügten Nitrationen ( $71,5 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ ) sank die Leitfähigkeit der Lösung bis zum Äquivalenzpunkt ab. Nachdem die Bromidionen aus der Probe verbraucht waren, stieg die Leitfähigkeit der Lösung durch die Beiträge der Silber- und Nitrationen linear mit dem zugegebenen Volumen an.

Da in Proben der zu diesem Zeitpunkt aktuellen Makroinitiatorcharge deutlich weniger Bromid als erwartet nachgewiesen wurde, wurde die Makroinitiatorsynthese mit vierfachem Überschuss an 2-Bromisobutyrobromid aus



einer neu angebrochenen Flasche wiederholt. Der neu synthetisierte Makroinitiator wurde ebenfalls auf die beschriebene Weise untersucht.

#### 4.3.6 Charakterisierung der Filtrationsleistung

##### 4.3.6.1 Dead-End Filtration

Die in dieser Arbeit hergestellten und verwendeten Membranen wurden zunächst in gerührten Amicon Dead-end Filtrationszellen (Modell 8050, Millipore, USA) untersucht.

Eine Probe der zu untersuchenden Membran wurde in die Zelle eingebaut, welche mit einem mit Reinstwasser gefüllten Feedreservoir und einer geregelten Druckluftversorgung verbunden war. Das zugehörige Magnetrührgerät wurde auf eine Geschwindigkeit von  $500 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$  eingestellt; das Permeat wurde in einem Behälter aufgefangen, welcher sich auf einer vor Beginn der Messung tarierten Waage befand. Der Druck in der Filtrationszelle wurde auf 0,5 Bar eingestellt und dass innerhalb einer Minute permeierende Wasser wurde drei Mal hintereinander ermittelt. Der Druck wurde für die nächsten 30 Minuten auf 1,5 Bar erhöht, um die Membran zu kompaktieren. Danach wurde der Druck erneut auf 0,5 Bar eingestellt und die Permeabilitätsmessung erneut durchgeführt. Zur Auswertung wurden nur die nach der Kompaktierung erhaltenen Werte verwendet, da diese als realitätsnäher für die praktische Verwendung der Membranen betrachtet wurden. Neben der Permeabilität wurde aber auch die Verringerung der Permeabilität durch die Kompaktierung ausgewertet, siehe 5.3.2.

Für die Messung des Rückhalts der Membranen wurde das Wasser aus den Zellen entfernt und mit 50 ml einer Modellschubstanz ersetzt. Diese bestand zum Anfang der Arbeit aus einer BSA bzw. PEG ( $M_{\text{PEG}} = 35 \text{ kDa}$ ) Lösung mit einer Konzentration von  $1 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ . Später wurde stattdessen eine Lösung verschiedener Dextrane verwendet, so dass eine Siebkurve ermittelt werden konnte. Die Zusammensetzung dieser Lösung kann

Tabelle 4 entnommen werden.

Tabelle 4: Zusammensetzung der Dextranlösung, die zur Ermittlung des Rückhaltes der Membranen verwendet wurde. Zur Konservierung enthielt die Lösung zusätzlich zum Dextran 10 mMol·l<sup>-1</sup> Natriumazid.

Nominelle Molmasse Dextran [kDa]	Konzentration [g·l <sup>-1</sup> ]
100	0,4
200	0,2
500	0,3
2000	0,3

Der Druck wurde auf 0,05 – 0,15 Bar eingestellt und die Druckversorgung über dafür vorgesehene Hähne direkt mit der Filtrationszelle verbunden, unter Umgehung des zuvor verwendeten Feedreservoirs. Das Magnetrührgerät wurde erneut auf 500 U·min<sup>-1</sup> eingestellt und das Permeat in einem auf der zuvor tarierten Waage stehenden Gefäß aufgefangen. Die ersten 2 g Permeat wurden verworfen, bevor eine Probe von etwa 2 – 3 ml in einem Schnappdeckelglässchen zur späteren Analyse (mittels TOC für BSA und PEG oder GPC für Dextranproben) aufgefangen wurde. Eine Probe der Feedlösung wurde direkt aus der Vorratsflasche entnommen. Das Konzentrat wurde nicht untersucht, da die zu erwartenden Konzentrationsänderungen im Vergleich zur Feedlösungen gering waren und daher keine ausreichende Genauigkeit zur Ermittlung des Rückhalts boten.

Bei den anfangs verwendeten BSA und PEG Lösungen wurden für die Permeat- und Feedproben jeweils der TOC (Total Organic Carbon) Wert, also der Gesamtgehalt organischen Kohlenstoffs, ermittelt. Aus dem Verhältnis des Kohlenstoffgehalts beider Proben ließ sich der Rückhalt der Membran für die jeweilige Feedsubstanz (BSA bzw. PEG) ermitteln.

Die später verwendeten Dextranlösungen wurden mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) untersucht. Durch Messung von Feed- und Permeatproben lässt sich mit dieser Messmethode eine komplette Siebkurve erstellen, aus der auch der Molecular Weight Cut-Off (MWCO) erhalten wird, also die Molmasse, ab der ein Rückhalt von mindestens 90 % erreicht wird.

#### 4.3.6.2 Cross-flow Filtration

In späteren Teilen der Arbeit wurden auch Filtrationsexperimente im cross-flow Modus durchgeführt. Der Fokus dieser Experimente lag insbesondere auf dem Foulingverhalten und einer möglichen weiteren Kompaktierung der Membranen bei längerer Verwendung. Die hierfür benötigten Filtrationszellen wurden mit dem Programm Autodesk® 123D® Design 2.2 entworfen und mit einem Malyan M150 Desktop 3D-Drucker aus ABS Filament gedruckt.

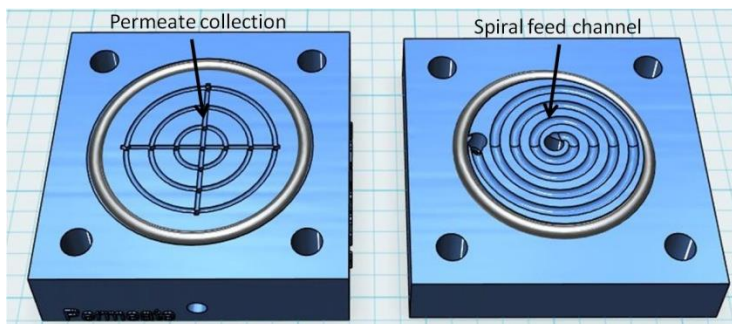


Abbildung 22: Permeat- (links) und Feedseite (rechts) der Cross-Flow Zellen. Durch den spiralförmigen Kanal sollte eine gleichmäßige Überströmung eines möglichst großen Anteils der Membranoberfläche erreicht werden. Auf der Permeatseite sorgten miteinander verbundene, konzentrische Kanäle und ein darauf gelegtes Stück Vlies für einen ungehinderten Ablauf des Permeats.

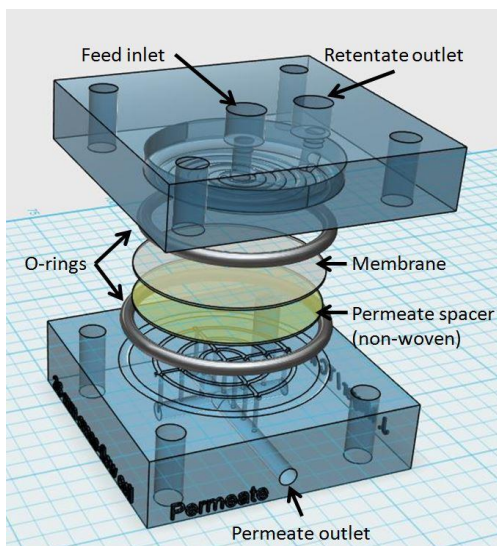


Abbildung 23: Explosionszeichnung einer Cross-flow Zelle mit O-Ringen, Membranprobe und Permeatspacer aus Vliesstoff.

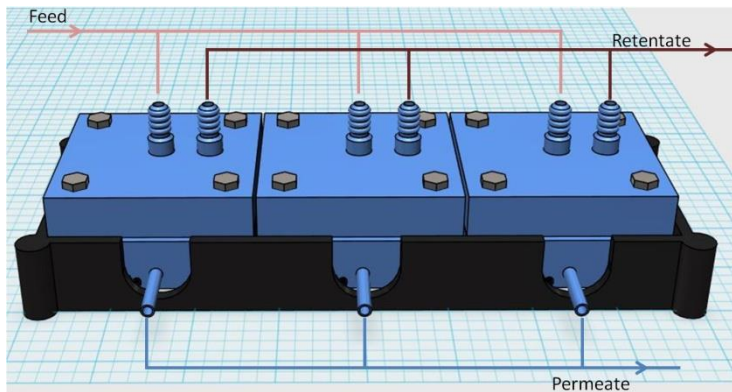
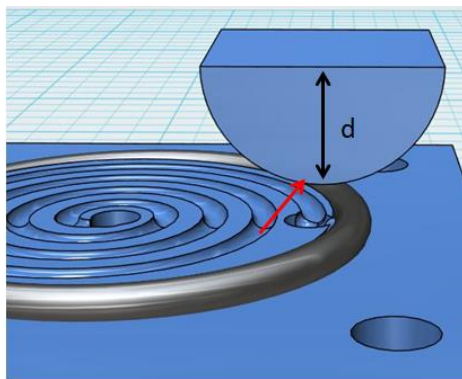


Abbildung 24: Zeichnung des Zusammengebauten Moduls aus drei Cross-flow Filtrationszellen und Schema der Volumenströme für Feed, Permeat und Retentat.

Basierend auf den Dimensionen des Feedkanals (siehe Abbildung 25) und dem in den Filtrationsexperimenten verwendeten Volumenstrom von  $220 \pm 5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  wurde die Reynolds-Zahl für die Überströmung der Membran berechnet.



$$\text{Re} = \frac{\rho \cdot v \cdot d}{\eta}$$

$\rho$  = Dichte;  $v$  = kinematische Viskosität;

$d$  = charakteristische Länge;

$\eta$  = dynamische Viskosität

$$\text{Re} = \frac{998 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot 0.758 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 0.001 \text{ m}}{0.001 \text{ Pa} \cdot \text{s}}$$

$$\text{Re} = 755$$

Abbildung 25: Querschnitt des Feedkanals mit eingezeichneter charakteristischer Länge  $d$ .

Da die Reynoldszahl deutlich unterhalb von 2100 lag, wäre für ein gerades Rohr eine laminare Strömung erwartet worden. Da jedoch ein spiralförmiger Feedkanal eingesetzt wurde, musste die Entstehung von Dean Wirbeln bedacht werden. Laut Literaturdaten [77] war die Entstehung solcher Wirbel unter den verwendeten Parametern sehr wahrscheinlich.

Für die Filtrationsexperimente wurden drei baugleiche Filtrationszellen mit einer aktiven Fläche von jeweils  $4,15 \text{ cm}^2$  parallel betrieben (siehe Abbildung 24). Über eine Schlauchpumpe wurde die Feedlösung aus einem Vorratsbehälter über die Membranoberfläche gepumpt, Konzentrat und Permeat wurden zurück in den Vorratsbehälter geleitet. Der Transmembrandruck konnte über eine

Schlauchklemme auf der Konzentratseite eingestellt werden und wurde über einen davor eingebauten Drucksensor ermittelt und auf einem Display ausgegeben.

Zur Ermittlung der Reinstwasserpermeabilität wurden alle Teile des Versuchsaufbaus mit Reinstwasser gespült, bevor in jede Zelle eine Probe der Membran eingebaut und das Filtrationsexperiment begonnen wurde. Hierfür wurde über die Pumpendrehzahl ein Volumenstrom von  $220 \pm 5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  und über die Schlauchklemme ein Transmembrandruck von 0,5 Bar eingestellt. Einmal pro Stunde wurde für 10 Minuten das Permeat jeder Zelle aufgefangen und gewogen, um die Permeabilität zu ermitteln.

Die Filtrationsexperimente wurden, wenn möglich, morgens begonnen, um über den Tag verteilt die Entwicklung der Permeabilität über die Zeit dokumentieren zu können. Experimente zur Kompaktierung der Membranen ergaben, dass unter den gewählten Bedingungen nach 24 h Filtration keine weitere Kompaktierung festgestellt werden konnte. Der MWCO der Membranen wurde daher nach Ablauf dieser Zeit gemessen. Hierfür wurden alle Teile des Versuchsaufbaus zunächst mit der zu filtrierenden Dextranlösung gespült, indem der Feed-Vorratsbehälter durch einen Behälter mit 0,5 l Dextranlösung ersetzt und diese über die Schlauchpumpe, aber nahezu drucklos, durch die Zellen gepumpt wurde. Das Konzentrat wurde hierbei nicht zurück in den Vorratsbehälter geleitet, sondern verworfen. Nachdem auf diese Weise die 0,5 l Dextranlösung verbraucht waren, wurden 0,5 l frische Dextranlösung in den Vorratsbehälter gegeben, eine Probe der Feedlösung in einem Schnappdeckelglässchen genommen und die Filtration gestartet. Hierfür wurde der Transmembrandruck auf etwa 0,1 bar eingestellt und das Konzentrat zurück in den Vorratsbehälter geleitet. Die ersten ca. 10 ml Permeat pro Zelle wurden verworfen, um sicherzustellen, dass die Messergebnisse nicht durch Wasser aus dem vorigen Versuchsteil verfälscht werden. Daraufhin wurde pro Zelle eine Probe des Permeats von ca. 3-4 ml in Schnappdeckelglässchen aufgefangen. Die Permeatproben und die vor der Filtration genommene Feedprobe wurden mittels GPC untersucht, um eine Siebkurve zu erhalten.

Während den Foulingexperimenten wurde die Messung zu verschiedenen Zeitpunkten entsprechend wiederholt, um eine eventuelle Veränderung des

Rückhalts durch Fouling nachweisen zu können. Da bei einigen der so erhaltenen Proben offensichtlich eine Verunreinigung des Permeats mit Rückständen des Blumenerdeextraktes auftrat, wurden die entsprechenden Proben verworfen und auf eine Messung des Rückhalts zu diesem Zeitpunkt verzichtet.

#### 4.3.7 Foulingstudien

##### 4.3.7.1 Herstellung des Blumenerdeextraktes

Basierend auf einer von Quilitzsch et al. verwendeten Vorschrift [59,78] wurde ein Blumenerdeextrakt hergestellt. Dieser sollte genutzt werden, um die Foulingstudien in möglichst kurzer Zeit durchführen zu können. Quilitzsch et al. haben für den in seiner Arbeit verwendeten Blumenerdeextrakt die in Abbildung 26 gezeigte Zusammensetzung angegeben.

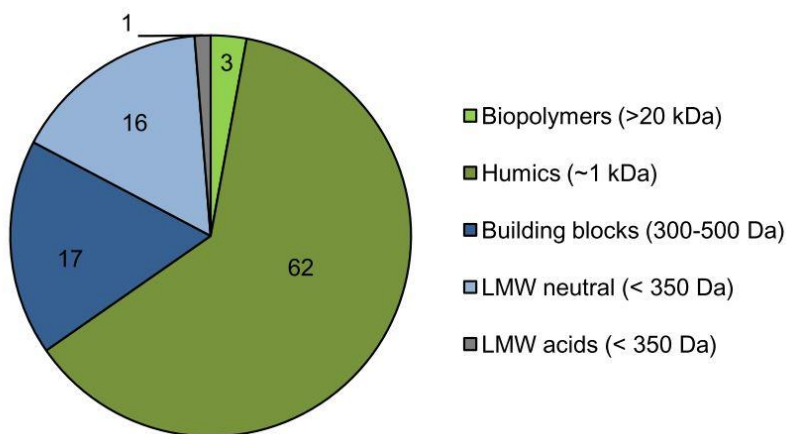


Abbildung 26: Literaturangabe zur Zusammensetzung von Blumenerdeextrakt, hergestellt nach derselben Vorschrift, aber aus Erde eines anderen Anbieters [78].

Obwohl nicht exakt dieselbe Erde zur Herstellung des Extraktes verwendet werden konnte, ist anzunehmen, dass der in dieser Arbeit verwendete Extrakt eine ähnliche Zusammensetzung besaß. Der Extrakt kann als Modell für das Foulingpotential von Oberflächenwasser bezüglich organischem Fouling gelten. Da es in den durchgeführten Experimenten lediglich um einen Vergleich der allgemeinen Foulingbeständigkeit verschiedener Membranen und nicht um einen konkreten Anwendungsfall ging, wurde nicht versucht, die genaue Zusammensetzung zu bestimmen.

Für den Blumenerdeextrakt wurden 50,0 g Natriumhydroxid in 5,0 l warmen Leitungswasser aufgelöst. 1,25 kg Blumenerde (Hornbach, "FloraSelf Gärtner Pflanz Erde") wurden hinzugegeben und die Mischung wurde über Nacht gerührt. Danach wurde der Rohextrakt gesiebt, um grobe Partikel zu entfernen. Hierbei wurden nacheinander ein 125 µm und ein 90 µm Sieb verwendet. Der Extrakt wurde mit 1 M Salzsäure neutralisiert, bevor 50 ml einer 10 mM Natriumazidlösung zur Konservierung hinzugegeben wurden.

Trotz der Zugabe von Natriumazid war bereits nach kurzer Zeit anhand des Geruches festzustellen, dass lebende Bakterien im Extrakt vorliegen mussten. Eine Lagerung des Extraktes im Kühlschrank war leider aufgrund des nötigen Volumens nicht möglich, so dass stattdessen versucht wurde, alle Experimente in möglichst kurzer Zeit durchzuführen, bevor sich die Zusammensetzung des Extraktes zu stark verändern konnte. Die Präsenz von Bakterien im Extrakt wurde jedoch für die Aussagekraft der Foulingexperimente als positiv bewertet, da so auch Biofouling stattfinden konnte.

#### 4.3.7.2 Durchführung der Foulingstudien

Zur Durchführung der Foulingexperimente wurden drei Membranproben desselben Typs ausgestanzt und in die in Kapitel 4.3.6.2 beschriebenen Cross-flow Filtrationszellen eingebaut. Vor Beginn der eigentlichen Foulingexperimente wurden die Membranen, analog zur bei der Charakterisierung der Filtrationsleistung verwendeten Methode, durch Filtration von Reinstwasser für 24 h bei einem Transmembrandruck von 0,5 bar und einem Feedvolumenstrom von  $220 \pm 5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  kompaktiert. Danach wurde die Pumpe gestoppt, die Konzentratleitung in den Ausguss gelegt und der Wasser-Feedvorratsbehälter gegen den Erdeextrakt-Feedvorratsbehälter getauscht. In diesen wurden 500 ml Blumenerdeextrakt gegeben, mit denen nachfolgend über die Pumpe die Leitungen des Versuchsaufbaus gespült wurden. Die zum Einstellen des Transmembrandrucks verwendete Schlauchklemme war für diesen Arbeitsschritt vollständig geöffnet, so dass nur ein geringer Druck entstand. Nachdem etwa 400 ml des Blumenerdeextraktes verbraucht worden waren, wurde die Pumpe abgeschaltet, die Konzentratleitung in den Erdeextrakt-Feedvorratsbehälter gelegt

und dieser wieder auf 500 ml aufgefüllt. Die Pumpe wurde wieder gestartet und über die Schlauchklemme ein Transmembrandruck von 0,5 bar eingestellt. Der Blumenerdeextrakt wurde für 3 h filtriert, wobei Permeat und Konzentrat zurück in den Vorratsbehälter geleitet wurden. Im Verlauf des Experiments wurden mehrere Permeatproben genommen, die später mittels TOC analysiert wurden. In den letzten 10 min der Filtrationszeit wurde die Permeabilität gemessen. Danach wurde ein Spülzyklus durchgeführt, bei dem 7,5 l Reinstwasser unter denselben Bedingungen wie während der Filtration über die Membran gepumpt wurden. Hierfür wurde die Konzentratleitung in den Abguss und die Feedleitung in einen Vorratsbehälter mit 2,5 l Reinstwasser gelegt. Der Vorratsbehälter wurde mehrmals aufgefüllt, bis 7,5 l Wasser verbraucht waren. Während der ersten und letzten 10 Minuten des Spülvorgangs wurde erneut die Permeabilität gemessen. Nach Beendigung des Spülvorgangs wurde der MWCO der Membranen durch Filtration einer Dextranlösung (selbe Zusammensetzung wie in den Dead-End Filtrationsversuchen, siehe Kapitel 4.3.6.1) bestimmt. Hierzu wurde die Feedleitung in den Feedvorratsbehälter für Dextranlösung gelegt und die Zellen und Leitungen des Versuchsaufbaus mit 0,5 l Dextranlösung gespült. Die Schlauchklemme zur Einstellung des Transmembrandrucks wurde hierzu vollständig geöffnet. Die Kanäle unterhalb der Membranen, in denen das Permeat gesammelt wurde, wurden soweit wie möglich geleert, indem die Zellen gekippt wurden. Anschließend wurde der Feedvorratsbehälter wieder mit 0,5 l Dextranlösung gefüllt und über die Schlauchklemme ein Transmembrandruck von  $0,1 \pm 0,05$  bar eingestellt. Die ersten ca. 7 ml des Permeats jeder Zelle wurden verworfen, um sicherstellen zu können, dass die Messung nicht durch Reinstwasser aus dem Spülvorgang verfälscht werden konnte, dass sich noch im Volumen unterhalb der Membran befunden haben könnte. Danach wurden von jeder Zelle etwa 5-10 ml Permeat in Schnappdeckelgläschen gesammelt. Die Proben wurden zusammen mit einer Probe der Dextran-Feedlösung mittels GPC untersucht, um Siebkurven zu erhalten. Anschließend wurden die Zellen und Leitungen auf der Feedseite drucklos mit etwa 2 l Reinstwasser gespült, um Dextranreste zu entfernen. Gleichzeitig wurden die Kanäle unterhalb der Membranen, in denen das Permeat gesammelt wurde, wie zuvor soweit wie möglich geleert. Um Reste der Dextranlösung zu entfernen, wurde so lange



Reinstwasser bei 0,5 bar filtriert, bis aus jeder Zelle etwa 7 ml Permeat ausgetreten waren. Im nächsten Teil des Experimentes wurden die Membranen durch Rückspülen mit 250 ml Reinstwasser weiter gesäubert. Hierzu wurden die Permeatleitungen parallel mit einem Wasserbehälter verbunden, welcher auf eine Höhe von etwa 1,3 m oberhalb der Filtrationszellen bewegt werden konnte. Ausschließlich der dadurch erzeugte hydrostatische Druck von etwa 0,13 bar wurde zum Rückspülen der Membranen verwendet, da sie durch den Aufbau der Filtrationszellen in dieser Strömungsrichtung erheblich weniger gestützt wurden und eine mechanische Beschädigung bei zu hohen Drücken befürchtet wurde. Gegen die Verwendung der im Rest der Cross-flow Filtrationen verwendeten Schlauchpumpe sprach das systembedingte Pulsieren des geförderten Mediums bei dieser Pumpenart. Es wurde befürchtet, dass eine Beschädigung der Membran durch Druckspitzen erfolgen könnte.

Nach erfolgtem Rückspülen wurde erneut die Permeabilität der Membranen durch die Filtration von Reinstwasser gemessen. Anschließend wurde ein zweiter Foulingzyklus analog zum ersten durchgeführt. Statt der im ersten Foulingzyklus verwendeten Filtrationsdauer von 3 h wurde im zweiten für 16 h Blumenerdeextrakt filtriert. Die Entnahme von Proben, Messung der Permeabilität und die Reinigungsschritte wurden analog zum ersten Foulingzyklus durchgeführt.

#### 4.3.8 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Aufgrund der Erkenntnisse bei der Trocknung von Membranen (siehe Kapitel 5.3.2) wurden ausschließlich gefriergetrocknete Proben für die Rasterelektronenmikroskopie verwendet. Die Oberseite der Probe wurde jeweils mit einem roten Punkt versehen, um Verwechselungen während der Probenvorbereitung zu vermeiden. Die Proben wurden in separate, beschriftete Schraubdeckelgefäße gelegt, in denen zum Schutz unter- und oberhalb der Probe jeweils ein fusselfreies Papiertuch gelegt wurde. Die weitere Probenvorbereitung (wenn nötig brechen in flüssigem Stickstoff, sputtern, etc.) wurde durch Dipl.-Ing. Smail Boukercha übernommen, der auch das Rasterelektronenmikroskop bediente. Alle REM Aufnahmen von Membranen wurden mit einem Gerät der Firma FEI, Typ Quanta 400 FEG angefertigt.

#### 4.3.9 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Mittels Rasterkraftmikroskopie wurde die Oberfläche von Membranen und Copolymerfilmen untersucht. Die Proben wurden wie für die REM Aufnahmen gefriergetrocknet, mit einem roten Punkt auf der Oberseite markiert und in separate Schraubdeckelgefäße verpackt. Zusätzlich wurden einzelne Proben der „BCP/0,42% CuCl“-Serie ohne vorherige Trocknung und unter Wasser gemessen, um eine mögliche Veränderung der Oberfläche durch die Trocknung zu untersuchen. Die weitere Probenvorbereitung und die Bedienung des Rasterkraftmikroskops (Bruker Dimension Icon) übernahm Dr.-Ing. Steffen Franzka.

Zur Auswertung der erhaltenen Daten wurde das Programm Bruker NanoScope Analysis 1.5 verwendet. Neben den gemessenen Höhendaten wurden in einigen Fällen auch simultan gemessene Phasendaten verwendet. Diese geben den Phasenunterschied zwischen der Anregungsschwingung und der tatsächlichen Schwingung des Cantilevers an. Die Schwingung des Cantilevers wird durch Interaktion mit der Probe verändert, wobei das Ausmaß dieser Änderung dabei unter anderem von den Materialeigenschaften der Probe abhängt. Die Phasendaten können daher genutzt werden, um die Verteilung unterschiedlicher Materialien auf der Probenoberfläche nachzuweisen.

#### 4.3.10 Transmissionselektronenmikroskopie

In einem geeigneten Lösemittelgemisch sollte reines PEO-*b*-PMMA die Möglichkeit besitzen, selbsttätig und ohne die Zugabe von komplexbildenden Salzen hochgeordnete Strukturen auszubilden. Mit der Transmissionselektronenmikroskopie wurde versucht, die Selbstanordnung des reinen Diblock Copolymers nachzuweisen. Die dafür benötigten Proben wurden hergestellt, indem Lösungen von PEO-*b*-PMMA mit drei verschiedenen Molmassen in drei verschiedenen Lösemittelgemischen hergestellt wurden (siehe Tabelle 5). Diese Versuchsreihe wurde in Zusammenarbeit mit Dr. Sanhita Chaudhury durchgeführt.

Die Lösungen wurden mittels eines Rakels ( $h = 350 \text{ } \mu\text{m}$ ) auf Glasplatten ausgestrichen, die danach bei Raumtemperatur und Umgebungsluftfeuchtigkeit im Abzug gelagert wurden, bis das Lösemittelgemisch vollständig verdunstet war. Um die Copolymerfilme von den Glasplatten abzulösen, wurden diese in Wasserbäder eingetaucht. Aufgrund mangelnder Stabilität der erhaltenen Filme einerseits und des sehr hohen zum Schneiden der Proben nötigen Zeitaufwands andererseits wurden nur Filme aus den in Tabelle 5 grün markierten Lösungen mittels TEM untersucht.

**Tabelle 5: Zusammensetzung der Gießlösungen, die zur Herstellung von Copolymerfilmen verwendet wurden. Die rot markierten Zusammensetzungen (1,4 und 7) konnten nicht vollständig gelöst werden. Die aus den grün markierten Lösungen (2 und 5) erhaltenen Filme wurden mittels TEM untersucht.**

Lösung Numme r	Molmasse des Copolymers	Lösemittelgemisc h [% THF / % Ethanol]	Konzentration des Copolymers [%]
<b>1</b>	<b>16</b>	<b>30/70</b>	<b>15</b>
<b>2</b>	<b>16</b>	<b>50/50</b>	<b>25</b>
3	16	70/30	25
<b>4</b>	<b>31</b>	<b>30/70</b>	<b>15</b>
<b>5</b>	<b>31</b>	<b>50/50</b>	<b>25</b>
6	31	70/30	25
<b>7</b>	<b>55</b>	<b>30/70</b>	<b>15</b>
8	55	50/50	25
9	55	70/30	25

Zur weiteren Vorbereitung der TEM Proben wurden Teile der Copolymerfilme mit wässriger CuCl-Lösung benetzt, womit durch Komplexbildung selektiv der PEO Anteil des Copolymers angefärbt werden sollte. Nach dem Trocknen wurden ca. 4\*4 mm große Stücke der Filme mit Zweikomponenten-Klebstoff („Hobbyking Epoxy Steel“) auf die Stirnseite kleiner Kiefernleisten geklebt, so dass die ursprüngliche Oberseite der Filme jeweils nach außen zeigte. Mittels eines Ultramikrotoms (Leica EM UC7, verwendetes Messer: Diatome Ultra 35°) wurden Dünnschnitte der Filmoberseite angefertigt. Die Dünnschnitte wurden auf TEM Gitter transferiert und mit 2,5 nm Kohlenstoff beschichtet. Das Einbauen der Proben und die Bedienung des TEM übernahm Dr. Markus Heidelberg.

#### 4.3.11 Porometrie durch Stickstoffadsorption

Die Porosität und Porengrößenverteilung von Membranproben wurde mittels Stickstoffadsorption und –desorption mit einem Beckman-Coulter SA 3100 Porometer gemessen. Hierfür wurden Proben mit einer Masse zwischen 0,23 g und 0,71 g in spezielle Glasgefäße eingewogen und vor der Messung für 10 h bei 50 °C entgast. Die bei der Messung erhaltenen Daten wurden durch die geräteinterne Software mittels des BET Models (Messung der Oberfläche) bzw. des BJH Models (Messung der Porengrößenverteilung) analysiert. Die in dieser Arbeit vorgestellten Daten zur Porosität und Porengrößenverteilung wurden im Rahmen der Masterarbeit von Frau Maryam Mohamadi erhalten, das Porometer wurde durch Frau Claudia Schenk bedient.

#### 4.3.12 Abgeschwächte Totalreflektions-Infrarotspektroskopie (ATR-IR)

Proben von Membranen und festem oder gelöstem Copolymer wurden mittels ATR-IR untersucht, um die Präsenz des Copolymers in der Membran nachzuweisen, bzw. um den Einfluss von Salzen auf Copolymerlösungen, speziell im Hinblick auf die Bildung von Komplexen, zu untersuchen. Es wurde ein ATR-IR Instrument der Firma Varian Inc. (Model 3100 Excalibur) eingesetzt. Die Proben wurden entweder in trockenen Zustand auf den Kristall gedrückt oder im Fall von Copolymerlösungen auf diesen aufgetropft. Bei Membranproben wurde jeweils die Unter- und Oberseite analysiert, um mögliche Unterschiede in der Verteilung des Copolymers über den Querschnitt der Membran ermitteln zu können.

## 5. Ergebnisse

### 5.1 Synthese von PEO-*b*-PMMA

Um eine gute Vergleichbarkeit der mit dem Copolymer hergestellten Membranen untereinander zu erreichen, wurden für die Synthese der häufiger eingesetzten Copolymermolmassen möglichst große Ansätze gewählt. Erfolgreich getestet wurden Ansätze bis zu 300 g (Copolymer „B33“, PEO<sub>5k</sub>-*b*-PMMA<sub>50k</sub>, PDI = 1,28). Anders als in früheren, kleineren Ansätzen (30-50 g), in denen Ausbeuten von 70-80 % erreicht wurden, wurden bei derartig großen Ansätzen allerdings nur Ausbeuten von ca. 65 % erreicht.

#### 5.1.1 Variation der Reaktionstemperatur

Die ATRP wurde bei drei verschiedenen Temperaturen aber ansonsten gleichen Bedingungen durchgeführt, um die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit zu untersuchen und eine Temperatur zu finden, bei der die Reaktion in einer akzeptablen Zeit durchgeführt werden kann. Der Verlauf der Reaktion wurde mittels <sup>1</sup>H-NMR Spektroskopie überwacht.

Während bei Raumtemperatur (ca. 25 °C) nach 94 Stunden kaum Umsatz (22 %) erreicht wurde, konnten bei den höheren Reaktionstemperaturen bereits nach 5 Stunden 60 % (60 °C) bzw. 71 % (80 °C) Umsatz ermittelt werden (siehe Abbildung 27).

Leider musste die bei 80 °C durchgeführte Reaktion nach Ablauf von 5 Stunden wegen eines Ausfalls der Schutzgasversorgung abgebrochen werden. Es ist dennoch anhand der bis dahin erhaltenen Daten zu vermuten, dass innerhalb von 10 bis 15 Stunden Reaktionszeit ein nahezu vollständiger Umsatz zu erwarten gewesen wäre.

Die bei 60 °C durchgeführte Reaktion wurde nach 24 Stunden abgebrochen. Auch hier ist von einem nahezu vollständigen Umsatz auszugehen, die Zielmolmasse wurde erreicht.

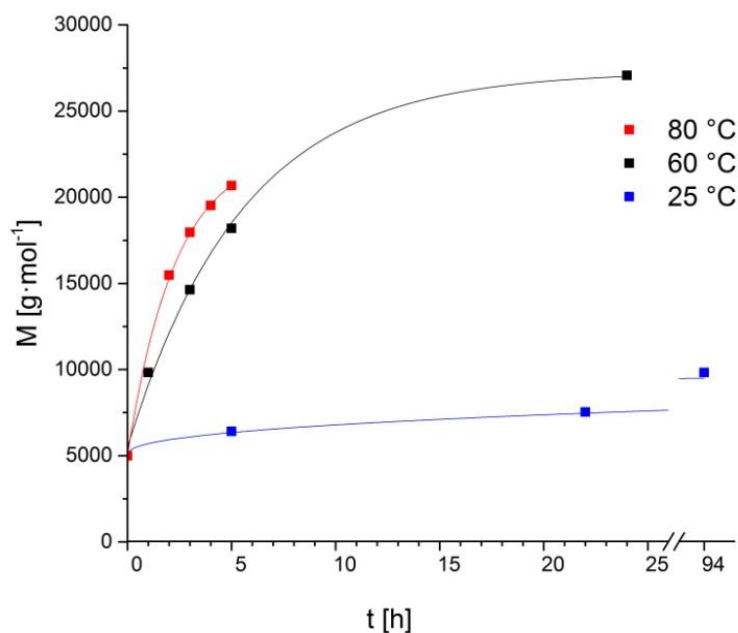


Abbildung 27: Entwicklung der molaren Masse mit der Zeit während der Synthese von PEO<sub>5k</sub>-b-PMMA<sub>22k</sub> mittels ATRP bei verschiedenen Reaktionstemperaturen, basierend auf <sup>1</sup>H-NMR

### 5.1.2 Aufgetretene Probleme

In einigen Fällen wurde am Ende der ATRP, nach der Filtration der Reaktionslösung durch die Aluminiumoxidsäule, eine bläuliche Färbung der Lösung festgestellt, die sich auch durch eine zweite, frisch gefüllte Säule nicht entfernen ließ. Als Grund für diese Färbung wurde ein Komplex zwischen dem in der ATRP eingesetztem Kupfersalz und dem Blockcopolymer vermutet. Da dieses Problem bei früheren Synthesen nicht aufgetreten war, wurde die Polymerlösung zunächst zwei Tage lang über Molsieb getrocknet, um einen Einfluss von Wasser auszuschließen. Anschließend wurde die Lösung erneut durch eine mit frischem Aluminiumoxid gefüllte Säule filtriert, was jedoch keine Veränderung brachte. Auch nach dem Ausfällen des Copolymers blieb die Färbung unverändert (siehe Abbildung 28, links). Polyethylenoxidmethylether und alle verwendeten Lösemittel wurden gründlich getrocknet und die Makroinitiator- und Polymersynthese mit den getrockneten Chemikalien wiederholt. Es wurde erneut eine bläulich gefärbte Copolymerlösung erhalten.

Da die Bildung einiger Komplexe pH-Abhängig ist, wurde eine Probe der Copolymerlösung mit wenigen Tropfen verdünnter Salzsäure angesäuert. Dies resultierte in einem Farbumschlag nach dunkel gelb. Nach Filtration der Lösung

durch eine Aluminiumoxidsäule wurde eine farblose Copolymerlösung erhalten; nach dem Ausfällen und Trocknen war auch das Copolymer selbst farblos (siehe Abbildung 28, rechts). In der Säule wurde in der obersten Aluminiumoxidschicht eine gelbliche Substanz zurückbehalten.

Um den Grund der Färbung zu erfahren, wurden Proben des gefärbten sowie des gereinigten Copolymers mittels  $^1\text{H}$ -NMR und GPC Spektroskopie untersucht. Die Ergebnisse zeigten einen höheren PEO Anteil in der gefärbten Probe, was auf nicht reaktive Anteile des Makroinitiators hindeutet.

**Tabelle 6: Relative Massenverhältnisse (nach  $^1\text{H}$ -NMR Spektroskopie) von Copolymerproben aus derselben Synthese vor und nach der Aufreinigung.**

	Relatives Massenverhältnis (nach $^1\text{H}$ -NMR)	
	PEO [g]	PMMA [g]
<b>Nach Synthese (bläulich)</b>	1	2,35
<b>Nach Aufreinigen (farblos)</b>	1	7,36



**Abbildung 28: Betroffenes Copolymer vor der Aufreinigung (links) und danach (rechts).**

In der mittels GPC erhaltenen Molmassenverteilung der nach der Synthese erhaltenen Copolymerprobe war ein zweiter Peak bei etwa  $12.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  zu

erkennen, welcher durch die Aufreinigung verschwand (siehe Abbildung 29). Da die eingesetzte GPC Säule laut Hersteller ungeeignet für PEG bzw. PEO ist, könnte es sich hierbei durchaus um unreaktiven Makroinitiator ( $M_n = 5 \text{ kDa}$ ) gehandelt haben.

Nach der Aufreinigung stieg  $M_n$  von 63.970 auf 97.300  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  an, während gleichzeitig der Polydispersitätsindex von 2,02 auf 1,59 sank.

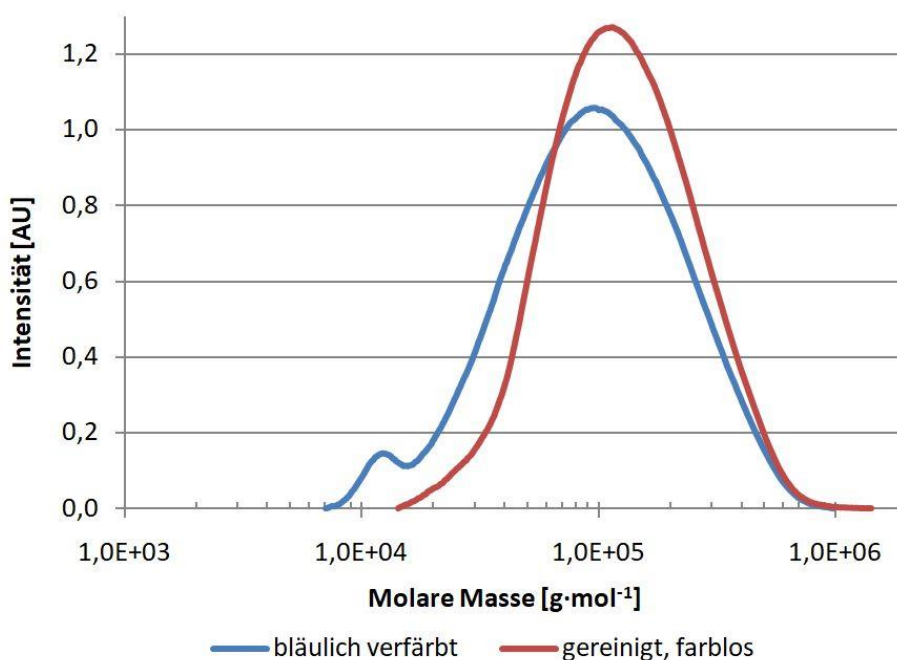


Abbildung 29: Molmassenverteilung (nach GPC) von Copolymerproben aus derselben Synthese vor und nach der Aufreinigung.

Tabelle 7: Molmasse und Polydispersitätsindex des Copolymers vor und nach der Aufreinigung

	Nach der Synthese (bläulich verfärbt)	Nach Aufreinigung (farblos)
<b><math>M_n</math></b>	63.970	97.300
<b>PDI</b>	2,02	1,59

### 5.1.3 Bestimmung der Aktivität des Makroinitiators anhand des Bromgehalts

Die Leitfähigkeitstitation wurde wie in Kapitel 4.3.5 beschrieben durchgeführt. Es wurde jeweils eine Dreifachbestimmung durchgeführt; zur Auswertung wurde der Mittelwert des Verbrauchs der Silbernitrat-Maßlösung bis zum Erreichen des



Äquivalenzpunktes verwendet. Die Ergebnisse zeigten bei der zum Zeitpunkt der ersten Analyse aktuellen Makroinitiatorcharge einen Bromgehalt von lediglich 58,3 % des erwarteten Wertes. Dies ließ auf eine unvollständige Umsetzung während der Synthese schließen. Es wurde vermutet, dass das verwendete 2-Bromisobutyrobromid aufgrund von ungeeigneter oder zu langer Lagerung bereits mit Luftfeuchtigkeit reagiert hatte, weshalb die Synthese mit vierfachem Überschuss an 2-Bromisobutyrobromid aus einem originalverschlossenem Gebinde wiederholt wurde. Die Analyse des dabei erhaltenen Makroinitiators wies einen Bromgehalt von 78 % des Erwartungswertes aus.

Eine andere Erklärung für die unerwartet niedrigen Werte ist eine unvollständige Abspaltung des Broms vom Makroinitiator durch die Natronlauge. Da diese aber im deutlichen Überschuss zugegeben wurde und in einem Vorexperiment bereits bei Raumtemperatur nach kurzer Zeit eine Abspaltung beobachtet wurde (die ebenfalls durch  $\text{AgNO}_3$  nachgewiesen wurde), erscheint das unwahrscheinlich.

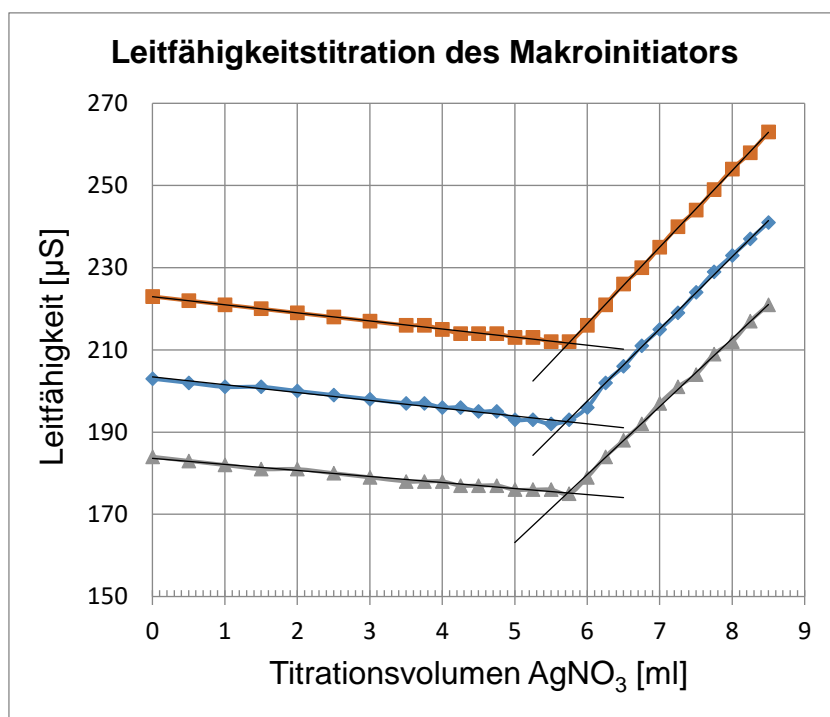


Abbildung 30: Daten aus einer Leitfähigkeitstiteration zur Bestimmung des Bromgehalts des Makroinitiators (beispielhaft).

## 5.2 Charakterisierung von PEO-*b*-PMMA Lösungen

### 5.2.1 Viskosität

Um die vermutete Bildung eines PEO-Metallsalz Komplexes zu untersuchen, wurde die dynamische Viskosität verschiedener Copolymerlösungen in Abhängigkeit von der Scherrate untersucht. Die dafür verwendeten Lösungen enthielten 10 % (g/g) Copolymer in NMP, verschiedene Metallsalze und Salzkonzentrationen sowie zum Teil Wasser.

Da zum Teil starke Fluktuationen bei niedrigen Scherraten ( $< 10 \cdot \text{s}^{-1}$ ) erhalten wurden, wird dieser Bereich bei der Auswertung nicht berücksichtigt. Bei Scherraten oberhalb von  $15 \text{ s}^{-1}$  zeigen die reinen Copolymerlösungen eine nahezu von der Scherrate unabhängige Viskosität (siehe Abbildung 31 und Abbildung 32). Die Zugabe von bis zu 10 % Wasser, was ein Nichtlösemittel für den PMMA Block darstellt, erhöht die Viskosität der Lösung nur geringfügig. Wird Salz, aber kein Wasser hinzugegeben, steigt die Viskosität deutlich stärker an. Die Viskosität ist auch in diesem Fall nahezu konstant über den Messbereich.

Die Kombination von Salz und Wasser hat einen deutlich höheren Einfluss auf die Lösung als die Einzeleffekte der Stoffe hätten erwarten lassen. So steigt die Viskosität der Lösung erneut deutlich an, und im Fall von CuCl wird außerdem ein scherverdünnendes Verhalten festgestellt, dessen Ausmaß von der Wasserkonzentration abhängig ist. Bei Verwendung von  $\text{FeCl}_2$  (siehe Abbildung 32) wird kein derartiges Verhalten beobachtet, hier ist die Viskosität erneut unabhängig von der Scherrate.

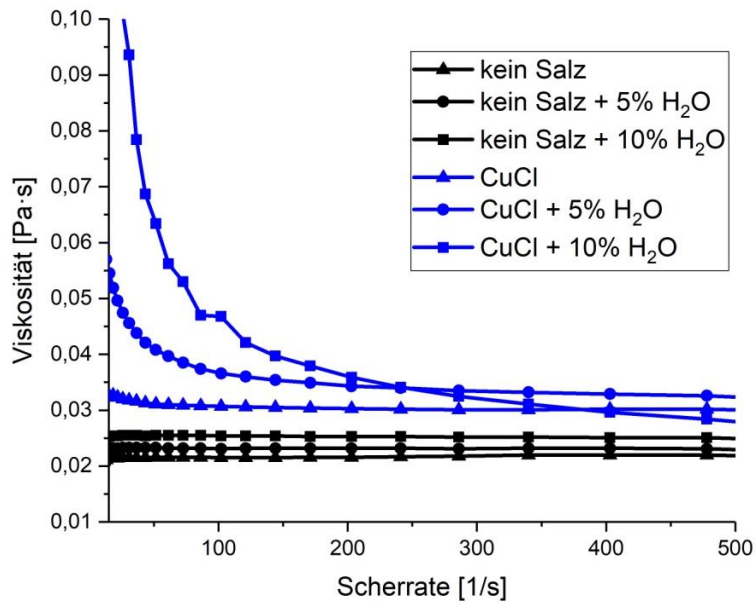


Abbildung 31: Dynamische Viskosität verschiedener Copolymerlösungen (PEO<sub>5k</sub>-*b*-PMMA<sub>26k</sub>, 10 %) mit und ohne CuCl (0,42 %) und Wasser in NMP in Abhängigkeit von der Scherrate.

Die Konzentration des Salzes scheint im beobachteten Bereich eine untergeordnete Rolle zu spielen, insbesondere in der Abwesenheit von Wasser.

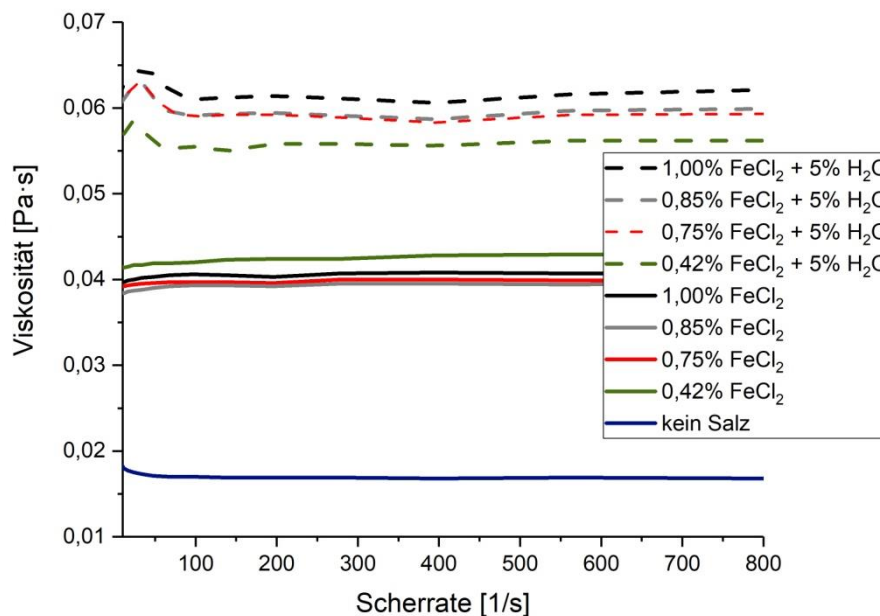


Abbildung 32: Dynamische Viskosität verschiedener Copolymerlösungen (PEO<sub>5k</sub>-*b*-PMMA<sub>26k</sub>, 10 %) in NMP mit unterschiedlichen FeCl<sub>2</sub> Konzentrationen sowie mit und ohne Wasser in Abhängigkeit von der Scherrate.

Ohne die Zugabe von Salzen wurde eine näherungsweise exponentielle Abhängigkeit der Viskosität von Copolymerlösungen in NMP von der Copolymerkonzentration beobachtet, siehe Abbildung 33. Die Viskosität wurde auch hier in Abhängigkeit von der Scherrate gemessen, der aufgetragene Wert entspricht dem Mittelwert der Viskosität im linearen Bereich bei Scherraten zwischen 200 und 800 s<sup>-1</sup>.

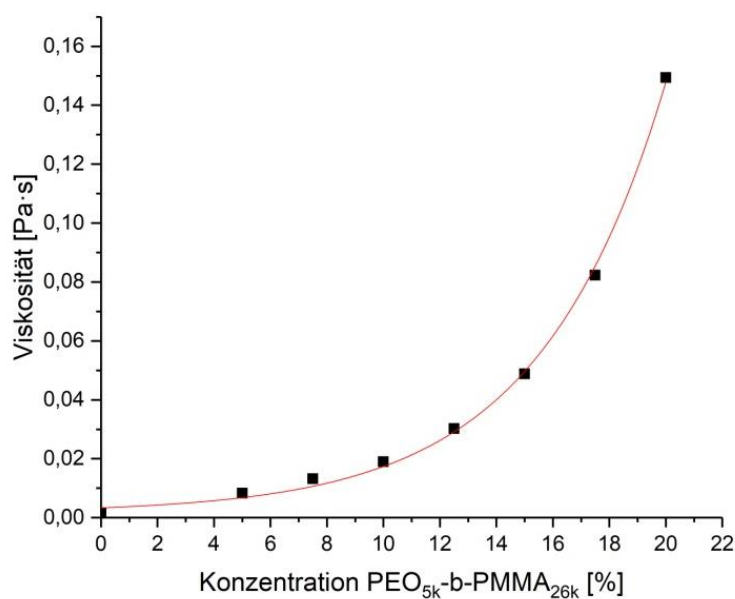


Abbildung 33: Abhängigkeit der Viskosität einer PEO-*b*-PMMA Lösung in NMP ohne Salz von der Copolymerkonzentration am Beispiel von PEO<sub>5k</sub>-*b*-PMMA<sub>26k</sub>.

Wenn, wie beschrieben, nur die Viskosität bei höheren Scherraten betrachtet wird, ist die Viskosität näherungsweise unabhängig von der Art des zugegebenen Salzes. Die Molmasse des Copolymers hat hingegen einen signifikanten Einfluss, besonders bei höheren Copolymerkonzentrationen (siehe Abbildung 34).

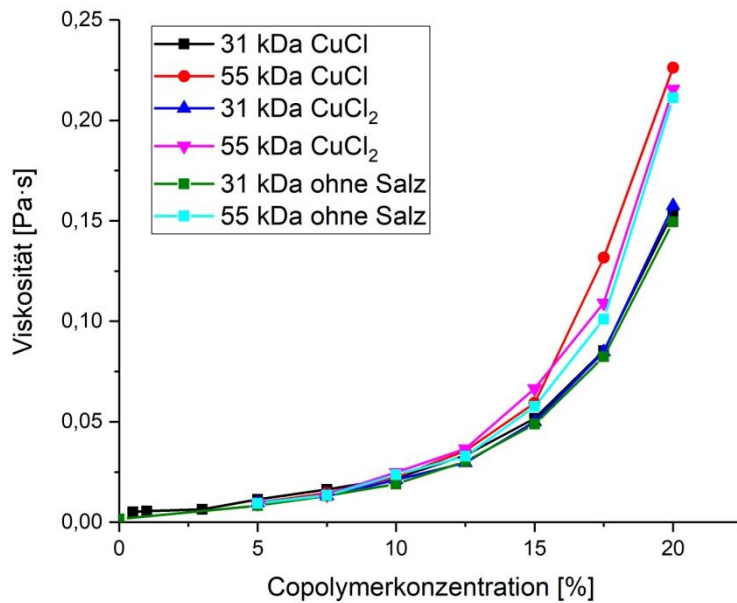


Abbildung 34: Abhängigkeit der Viskosität von PEO-*b*-PMMA Lösungen in NMP von der Art des Salzes, der Molmasse des Copolymers und der Copolymerkonzentration. Verwendete Copolymere: PEO<sub>5k</sub>-*b*-PMMA<sub>26k</sub> (31 kDa) und PEO<sub>5k</sub>-*b*-PMMA<sub>50k</sub> (50 kDa). Weitere Probenbestandteile: 0,1 % Salz, 5 % Wasser.

## 5.2.2 Partikelgrößenanalyse mittels DLS

Die im Folgenden dargestellten DLS Daten wurden rechnerisch durch das zum Gerät gehörige Auswertungsprogramm von Intensitäts- zu Anzahlverteilungen umgerechnet. Dies ist notwendig, da die Intensität des gestreuten Lichts nach Rayleigh proportional zur sechsten Potenz des Partikeldurchmessers steigt [79]. Bei der Auftragung nach Streuintensität würden wenige große Partikel daher die Existenz von zahlenmäßig weit überlegenen, aber sehr kleinen Partikeln verschleiern und so das Ergebnis der Analyse verfälschen.

### 5.2.2.1 Abhängigkeit der Partikelgröße von der Art des Salzes

Bei der Untersuchung von Blockcopolymerlösungen mittels DLS wurde eine deutliche Abhängigkeit der gemessenen Partikelgröße von der Art des eingesetzten Salzes festgestellt, sofern die Probe eine geringe Menge Wasser enthielt. Bei Proben, die entweder kein Wasser oder kein Salz enthielten, wurden nur sehr geringe Partikelgrößen gemessen. Bei Proben, die kein Wasser enthielten, hatte die Art des zugegebenen Salzes keinen Einfluss auf die

gemessene Partikelgröße, in allen derartigen Proben wurden nur sehr geringe Partikelgrößen gemessen. Als Beispiel für diese Proben ist in Abbildung 35 die gemessene Partikelgrößenverteilung für eine Probe angegeben, die 0,1 % CuCl<sub>2</sub>, aber kein Wasser enthielt.

Ähnliche Ergebnisse wurden bereits durch Edelman et al. bei der Untersuchung von PEO-*b*-PMMA in unterschiedlichen Lösemitteln gefunden und als Signale einzelner Makromoleküle (sog. „Unimere“) interpretiert [31]. Dasselbe Ergebnis wurde für Lösungen erhalten, die Wasser und Lithiumbromid, Eisen(III)chlorid oder Chrom(III)nitrat enthielten (siehe Abbildung 35).

In Proben, welche Kupfer(II)chlorid, Natriumnitrat, Natriumperchlorat, Zinkchlorid, Eisen(II)chlorid oder Silbernitrat enthielten, wurden Partikel mit einer Größe zwischen 10 und 100 nm festgestellt, was laut Literatur der zu erwartenden Größe für Copolymermizellen entspricht [42]. Bei Zusatz von Kupfer(I)chlorid bzw. Silbernitrat wurden Partikelgrößen von mehr als 1 µm gemessen (bei Silbernitrat zusätzlich zu der zuvor genannten, kleineren Fraktion). Da alle Copolymerlösungen direkt vor der Messung durch Spritzenfilter mit einer Porengröße von 0,5 µm filtriert wurden, ist anzunehmen, dass es sich bei den zuletzt genannten Partikeln um agglomerierte Copolymermizellen handelt. Durch die bei der Filtration wirkenden Scherkräfte wurden diese sehr wahrscheinlich aufgebrochen und konnten so den Filter passieren, formten sich aber direkt im Anschluss erneut.

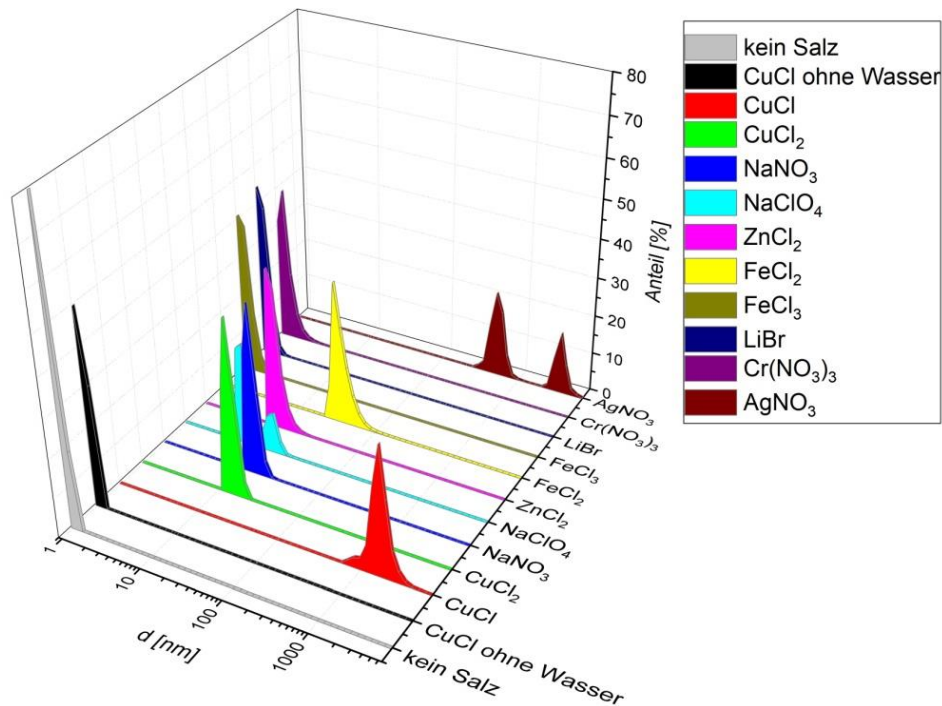


Abbildung 35: DLS Ergebnisse von Copolymerlösungen in NMP, welche 10 % PEO<sub>5k</sub>-*b*-PMMA<sub>26k</sub>, 5 % Wasser und 0,1 % verschiedener Salze enthalten. Ausnahmen siehe Legende.

#### 5.2.2.2 Abhängigkeit der Partikelgröße von der Konzentration des Salzes

Neben der Abhängigkeit der Partikelgröße von der Art des zugesetzten Salzes wurde auch die Abhängigkeit von der Konzentration des Salzes untersucht. Hierfür wurden wie in den vorangegangenen DLS Experimenten Lösungen von 10 % PEO<sub>5k</sub>-*b*-PMMA<sub>26k</sub> in NMP mit 5 % Wasser verwendet. Als Salz wurde CuCl gewählt; es wurden verschiedene Konzentrationen zwischen 0,01 % und 0,5 % verwendet. Bei der niedrigsten verwendeten Konzentration konnten keine Partikel in der Probe festgestellt werden. Bei allen höheren Konzentrationen (0,04 – 0,50 %) wurden Partikel mit Durchmessern über 1 µm gemessen, wie sie bereits im vorigen Kapitel beschrieben wurden.

Um diese Werte besser interpretieren zu können, wurden die Konzentrationen in den Lösungen zum Verhältnis von Cu<sup>+</sup>-Ionen pro PEO Wiederholungseinheit bzw. pro Copolymerkette umgerechnet, siehe Tabelle 8.

Wie in der Tabelle aufgeführt, entspricht eine Konzentration von 0,04 % CuCl in der Lösung einem Verhältnis von durchschnittlich 1,25 Kupferionen pro Copolymerkette.

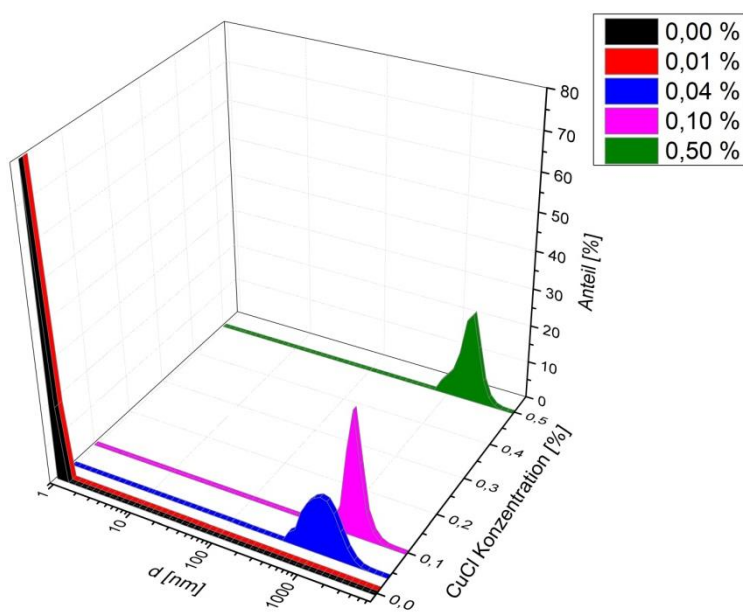


Abbildung 36: Abhängigkeit der mittels DLS gemessenen Partikelgröße in Copolymerlösungen von der CuCl Konzentration. Lösungszusammensetzung: 10 % PEO<sub>5k</sub>-b-PMMA<sub>26k</sub>, 5 % Wasser, Lösemittel NMP.

Tabelle 8: Umrechnung der CuCl-Konzentration in den DLS Proben zum Verhältnis von Kupferionen pro PEO Wiederholungseinheit bzw. pro Copolymerkette.

CuCl Konzentration [%]	Cu <sup>+</sup> Ionen/PEO Wiederholungseinheit	Cu <sup>+</sup> Ionen/Copolymerkette
0,01	0,0005	0,31
0,04	0,0021	1,25
0,1	0,0053	3,13
0,5	0,0265	15,66

### 5.2.2.3 Abhängigkeit der Partikelgröße von der Konzentration und Molmasse des Copolymers

Neben der Abhängigkeit der gemessenen Partikelgröße von der Art und Konzentration des Salzes wurde auch die Abhängigkeit von der Konzentration und Molmasse des Copolymers in der DLS Probe untersucht.

Für den ersten Teil dieser Experimentreihe wurden Lösungen mit 0,5 %, 1 %, 10 % und 20 % PEO<sub>5k</sub>-b-PMMA<sub>26k</sub> in NMP hergestellt. Die Konzentration des Salzes



(CuCl) wurde jeweils so gewählt, dass das Verhältnis zwischen Copolymer und Salz dem aus den früheren DLS Experimenten entsprach (1 % der Copolymermasse, siehe 5.2.2.1), so dass Änderungen in der gemessenen Partikelgröße nicht auf eine unterschiedliche Menge Salz pro Polymerkette zurückzuführen sind.

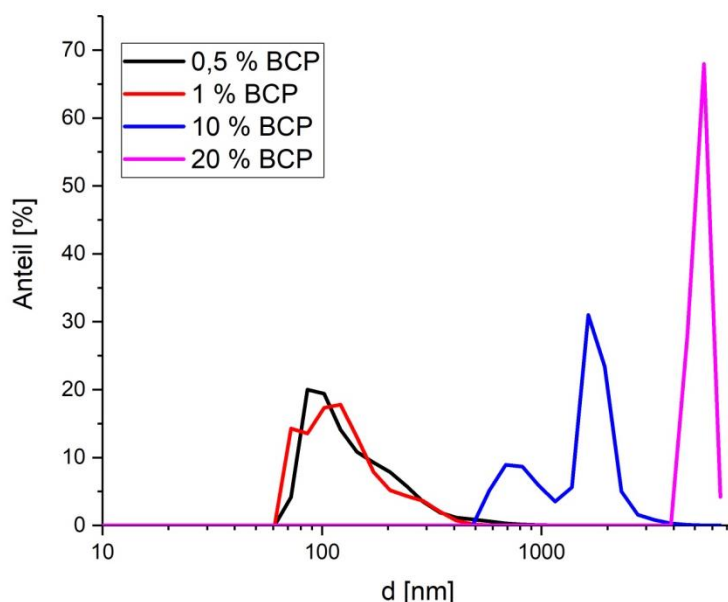


Abbildung 37: Per DLS in Copolymerlösungen gemessene Partikelgröße in Abhängigkeit von der Copolymerkonzentration. Lösungszusammensetzung: verschiedene Konzentrationen PEO<sub>5k</sub>-*b*-PMMA<sub>26k</sub> in NMP, CuCl in festem Verhältnis zum Copolymer (1 % der Copolymermasse), 5 % Wasser.

Wie Abbildung 37 zu entnehmen ist, sind Partikel auch noch bei einer Polymerkonzentration von 0,5 % nachweisbar. Die bei dieser Probe gemessene Partikelgrößenverteilung weist ein Maximum bei 86 nm auf und flacht bis 400 nm langsam ab. 2 % der Partikel erreichen Größen über 400 nm. Bei einer Copolymerkonzentration von 10 % wird eine bimodale Verteilung erhalten mit dem ersten Maximum bei 690 nm und dem zweiten bei einem Partikeldurchmesser von 1600 nm, was in etwa den früheren Ergebnissen mit Lösungen gleicher Zusammensetzung entspricht (siehe Abbildung 35).

Die bei 0,5 % und 1 % Copolymeranteil gemessenen Partikelgrößenverteilungen sprechen im Vergleich zu der bei 10 % ermittelten Partikelgrößenverteilung für eine Mischung von einzelnen Copolymermizellen und kleineren Agglomeraten. Bei 20 % Copolymeranteil wird eine relativ enge, monomodale Partikelgrößenverteilung mit einem Maximum bei 5500 nm beobachtet.

Im zweiten Teil dieser Experimentreihe wurde die Abhängigkeit der gemessenen Partikelgröße von der Molmasse des Copolymers untersucht. Um weitere Erkenntnisse über die Rolle der Copolymerkonzentration zu erhalten, wurde auch hier die Copolymerkonzentration variiert. Des Weiteren wurden zwei Salze zur Komplexbildung verwendet. Neben CuCl, welches in vorigen Experimenten eine Tendenz zur Bildung von agglomerierten Mizellen zeigte (siehe 5.2.2.1), wurde auch CuCl<sub>2</sub> eingesetzt, welches zwar zur Bildung von Mizellen, aber nicht zur Agglomeration geführt hatte. Leider wurde während des Einwiegens der Proben ein Fehler gemacht, so dass die Proben nur 1 % Wasser statt der zuvor verwendeten 5 % enthielten. Die Ergebnisse sollten dennoch ausreichend miteinander vergleichbar sein, da auch mit der geringeren Wasserkonzentration bei ansonsten zu früheren Experimenten identischen Proben sehr ähnliche Werte erhalten wurden (vgl. z.B. Abbildung 39 und Abbildung 35). Dennoch soll an dieser Stelle auch noch eine zweite Experimentreihe besprochen werden, bei der unter den in früheren Experimenten verwendeten Bedingungen (5 % Wasser, 0,1 % CuCl, 10 % BCP) ausschließlich die Molmasse des Copolymers variiert wurde.

Bei einer niedrigen Copolymerkonzentration (5 %) wurden nur bei Verwendung von CuCl Partikel erkannt. Diese waren mit 242 nm (PEO<sub>5k</sub>-*b*-PMMA<sub>50k</sub>) und 288 nm (PEO<sub>5k</sub>-*b*-PMMA<sub>26k</sub>) Durchmesser am Peakmaximum nahezu gleich groß und wiesen eine sehr ähnliche Partikelgrößenverteilung auf. Interessant ist jedoch der deutlich geringere Partikeldurchmesser im Vergleich zu den vorigen Messungen, die bei 10 % Copolymerkonzentration durchgeführt wurden, und Partikel um 1600 nm gezeigt hatten.

Bei Verwendung von CuCl<sub>2</sub> wurden, ebenfalls im Gegensatz zu früheren Messungen bei höherer Copolymerkonzentration, nur Partikel von 1-2 nm Durchmesser festgestellt, bei denen es sich sehr wahrscheinlich um Unimere gehandelt haben dürfte.

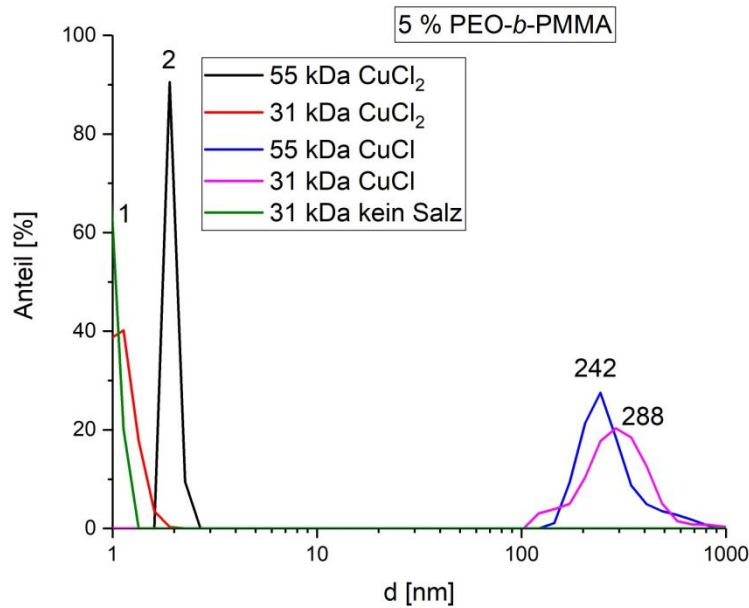


Abbildung 38: Per DLS in Copolymerlösungen gemessene Partikelgröße in Abhängigkeit von der Molmasse des Copolymers und der Art des zugegebenen Salzes. Lösungszusammensetzung: 5 % BCP (31 kDa: PEO<sub>5k</sub>-*b*-PMMA<sub>26k</sub>, 55 kDa: PEO<sub>5k</sub>-*b*-PMMA<sub>50k</sub>) in NMP, 0,4 % CuCl oder CuCl<sub>2</sub>, 1 % Wasser.

Bei einer Copolymerkonzentration von 10 % wurden mit PEO<sub>5k</sub>-*b*-PMMA<sub>26k</sub> ähnliche Ergebnisse wie in den früheren Experimenten erhalten. Der Zusatz von CuCl resultierte in Partikeln mit einem Durchmesser um 410 nm (PEO<sub>5k</sub>-*b*-PMMA<sub>26k</sub>) bzw. 290 nm (PEO<sub>5k</sub>-*b*-PMMA<sub>50k</sub>). Bei Verwendung von CuCl<sub>2</sub> lag der Großteil der detektierten Partikel bei beiden Copolymerarten zwischen 50 und 60 nm, wobei 31 % (PEO<sub>5k</sub>-*b*-PMMA<sub>26k</sub>) bzw. 5 % (PEO<sub>5k</sub>-*b*-PMMA<sub>50k</sub>) der gemessenen Partikel Größen zwischen 100 und 400 nm aufwiesen. Abgesehen vom höheren Anteil größerer Partikel bei PEO<sub>5k</sub>-*b*-PMMA<sub>26k</sub> zeigen beide Copolymere aber ein sehr ähnliches Verhalten.

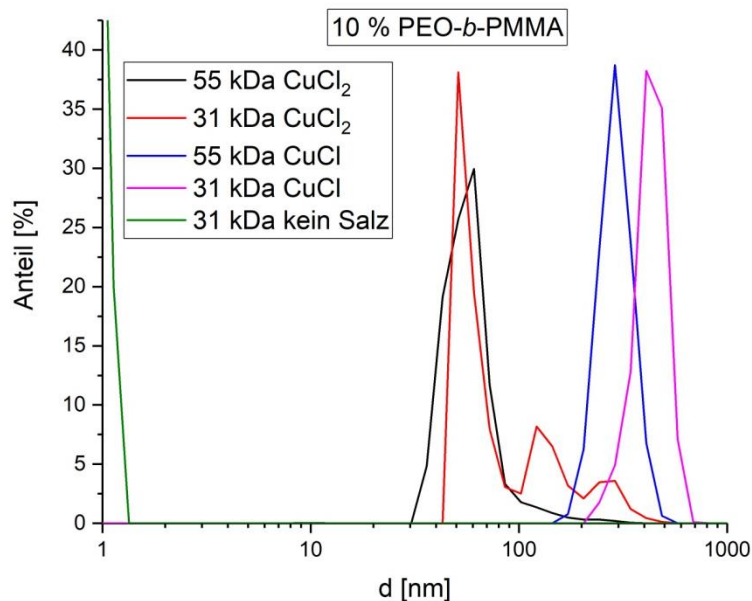


Abbildung 39: Per DLS in Copolymerlösungen gemessene Partikelgröße in Abhängigkeit von der Molmasse des Copolymers und der Art des zugegebenen Salzes. Lösungszusammensetzung: 10 % BCP (31 kDa: PEO<sub>5k</sub>-*b*-PMMA<sub>26k</sub>, 55 kDa: PEO<sub>5k</sub>-*b*-PMMA<sub>50k</sub>) in NMP, 0,4 % CuCl oder CuCl<sub>2</sub>, 1 % Wasser.

Bei einer Copolymerkonzentration von 20 % werden wie in den vorigen Versuchen (siehe Abbildung 37) sehr hohe Partikeldurchmesser erhalten. Wie bereits bei 5 % und 10 % Copolymeranteil beobachtet, werden auch bei 20 % Copolymeranteil in den Proben, die PEO<sub>5k</sub>-*b*-PMMA<sub>50k</sub> enthalten, tendenziell geringere Partikeldurchmesser als bei Proben mit PEO<sub>5k</sub>-*b*-PMMA<sub>26k</sub> gemessen. Bei PEO<sub>5k</sub>-*b*-PMMA<sub>50k</sub> wurden bei Zugabe von CuCl und CuCl<sub>2</sub> fast identische Daten erhalten, während bei PEO<sub>5k</sub>-*b*-PMMA<sub>26k</sub> wie auch bei den anderen Copolymerkonzentrationen geringere Partikeldurchmesser für die Proben erhalten wurden, die CuCl<sub>2</sub> enthalten.

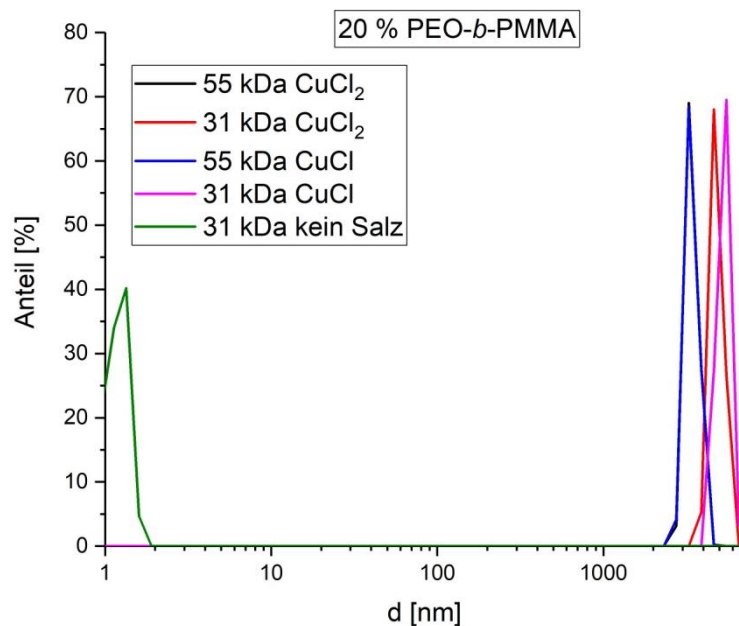


Abbildung 40: Per DLS in Copolymerlösungen gemessene Partikelgröße in Abhängigkeit von der Molmasse des Copolymers und der Art des zugegebenen Salzes. Lösungszusammensetzung: 20 % BCP (31 kDa: PEO<sub>5k</sub>-*b*-PMMA<sub>26k</sub>, 55 kDa: PEO<sub>5k</sub>-*b*-PMMA<sub>50k</sub>) in NMP, 0,4 % CuCl oder CuCl<sub>2</sub>, 1 % Wasser. Die Daten der Proben 55 kDa CuCl/CuCl<sub>2</sub> (schwarz, blau) liegen Größtenteils übereinander.

Die Abhängigkeit der gemessenen Partikelgröße von der Molmasse des eingesetzten Copolymers wurde wie eingangs erwähnt in einem weiteren Experiment genauer untersucht. Hierzu wurde eine feste Probenzusammensetzung von 10 % PEO-*b*-PMMA, 5 % Wasser und 0,1 % CuCl in NMP verwendet. Es wurden die folgenden Copolymere eingesetzt:

Tabelle 9: Molmasse und Blockverhältnisse der für DLS Experimente eingesetzten Blockcopolymere

Molmasse (gesamt) [kDa]	Blockverhältnis
24	PEO <sub>5k</sub> - <i>b</i> -PMMA <sub>19k</sub>
31	PEO <sub>5k</sub> - <i>b</i> -PMMA <sub>26k</sub>
36	PEO <sub>5k</sub> - <i>b</i> -PMMA <sub>31k</sub>
86	PEO <sub>5k</sub> - <i>b</i> -PMMA <sub>81k</sub>
97	PEO <sub>5k</sub> - <i>b</i> -PMMA <sub>92k</sub>
130	PEO <sub>5k</sub> - <i>b</i> -PMMA <sub>125k</sub>

Die Ergebnisse sind in Abbildung 41 dargestellt. Es wurde beobachtet, dass höhere Molmassen zu größeren Partikeldurchmessern führen. Ab einer Molmasse

von 86 kDa erreichen alle Proben das Maximum der messbaren Partikelgröße (6540 nm).

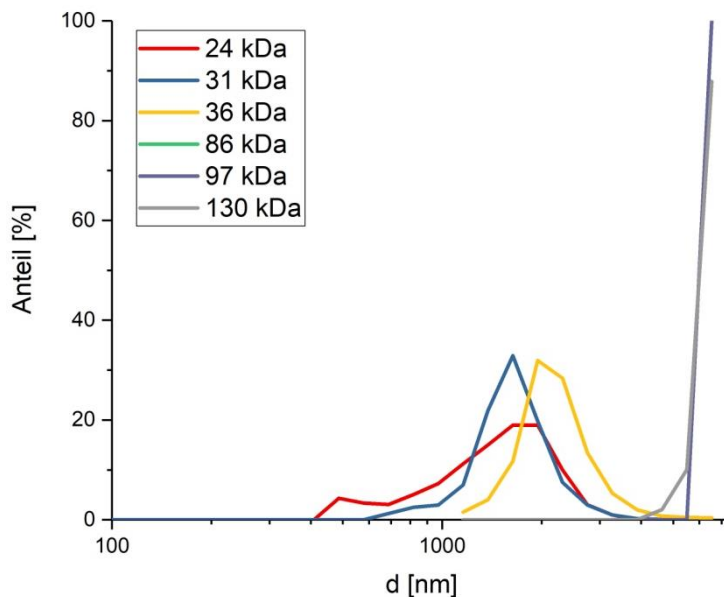


Abbildung 41: Abhängigkeit der per DLS gemessenen Partikelgröße von der Molmasse des eingesetzten Copolymers. Probenzusammensetzung: 10 % PEO-*b*-PMMA, 5 % Wasser und 0,1 % CuCl in NMP

#### 5.2.2.4 Abhängigkeit der Partikelgröße von der Viskosität

Wie in Kapitel 4.3.3 gezeigt, hängt die Viskosität der Copolymerlösungen näherungsweise exponentiell von der Konzentration des Copolymers ab. Da bei der Berechnung der Partikelgröße in der DLS die Viskosität der Lösung mit eingerechnet wird, ist es für eine genaue Bestimmung der Partikelgröße notwendig, die Viskosität der jeweiligen Probe zu kennen. Diese hing, wie zum Beispiel bei PEO-*b*-PMMA Lösungen mit Wasser und CuCl beobachtet (siehe Abbildung 31), aufgrund von Scherverdünnung zum Teil stark von der während der Messung verwendeten Scherrate ab. Scherverdünnung tritt zum Beispiel auf, wenn Mizellen oder Agglomerate durch Scherkräfte zerstört werden. Während der DLS Experimente erfuhren die Copolymerlösungen keine Scherkräfte, weshalb im Idealfall auch die Viskosität der Probe bei Schergeschwindigkeiten nahe null verwendet werden sollte. Da gerade bei geringen Schergeschwindigkeiten ( $< 3 \text{ s}^{-1}$ , siehe Abbildung 42) jedoch starke Schwankungen auftraten, wurde für die DLS

Experimente die Viskosität der Probe als Mittelwert der Viskosität zwischen  $1\text{ s}^{-1}$  und  $10\text{ s}^{-1}$  berechnet.

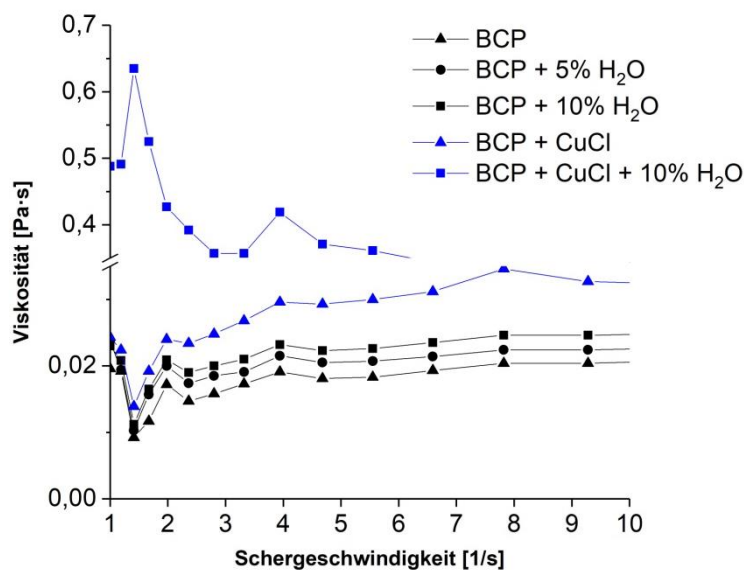


Abbildung 42: Beispielhafte Darstellung der deutlichen Schwankungen der gemessenen Viskosität bei niedrigen Schergeschwindigkeiten. Verwendetes Copolymer:  $\text{PEO}_{5k}\text{-}b\text{-PMMA}_{26k}$

Auf Grund der bei einigen Proben auch in diesem Bereich beobachteten Scherverdünnung (siehe Abbildung 42, „BCP + CuCl + 10%  $\text{H}_2\text{O}$ “) ist nicht mit Sicherheit zu sagen, ob sich die gemessene Viskosität auf die DLS Experimente anwenden lässt. Dennoch wurden in einigen Experimenten versucht, die jeweilige Viskosität der Proben bei der DLS Messung zu berücksichtigen.

In einem ersten Experiment wurden Proben mit unterschiedlichem Copolymeranteil (und relativ zu diesem fester CuCl Konzentration) unter Einbeziehung der jeweiligen Probenviskosität gemessen. Es handelte sich um dieselben Proben, deren DLS Ergebnisse bereits in Kapitel 5.2.2.3 dargestellt wurden (siehe Abbildung 37). Zum leichteren Vergleich zwischen der Messung unter den zuvor verwendeten Bedingungen (als Viskosität wurde die Viskosität des reinen Lösemittels angenommen) und der Messung unter Einbeziehung der jeweils gemessenen Probenviskosität wurden beide Datensätze zusammen in einem Diagramm dargestellt (siehe Abbildung 43).

Bei der Messung unter Einbeziehung der gemessenen Probenviskosität wurden insgesamt geringere Partikeldurchmesser erhalten, die auch in geringerem

Ausmaß von der Copolymerkonzentration abhängen (siehe Abbildung 43). Der zuvor beobachtete Trend, dass höhere Copolymerkonzentrationen in höheren Partikeldurchmessern resultieren, wurde erneut beobachtet. Die Maxima der Partikeldurchmesser lagen jedoch nur bei 30 – 60 nm, was gut zur erwarteten Größe von Copolymermizellen passt.

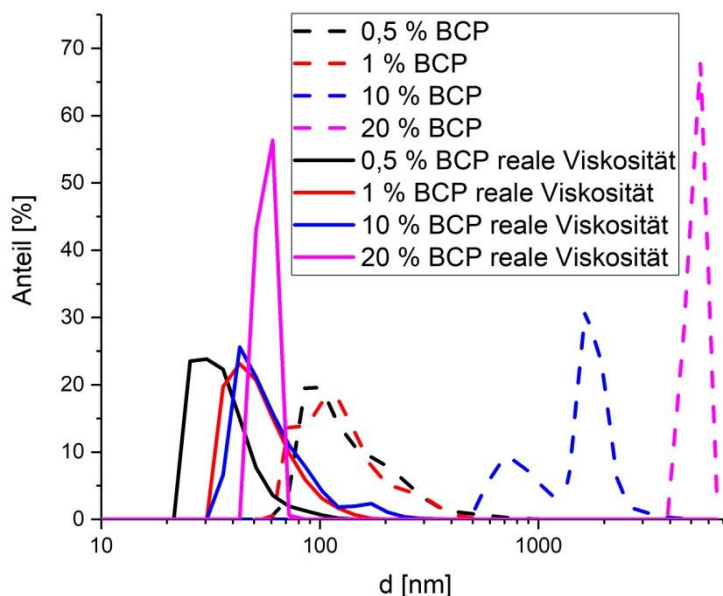


Abbildung 43: Per DLS in Copolymerlösungen gemessene Partikelgröße in Abhängigkeit von der Copolymerkonzentration. Lösungszusammensetzung: verschiedene Konzentrationen PEO<sub>5k</sub>-b-PMMA<sub>26k</sub> in NMP, CuCl in festem Verhältnis zum Copolymer (1 % der Copolymermasse), 5 % Wasser. Zweiter Datensatz (gestrichelt): Selbe Proben, aber ohne Berücksichtigung der jeweiligen Probenviskosität gemessen.

In einem weiteren Experiment wurde bei fester Copolymer- und Salzkonzentration die Abhängigkeit von der Art des Salzes untersucht. Die zuvor, ohne Berücksichtigung der genauen Probenviskosität, erhaltenen Daten sind zum besseren Vergleich im selben Diagramm durchsichtig und grau dargestellt (siehe Abbildung 44).

Im Gegensatz zum zuvor besprochenen Experiment waren in diesem Fall nicht alle Partikelgrößen zu kleineren Werten verschoben. So zeigte sich bei den FeCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub> und LiBr enthaltenden Proben das gegenteilige Verhalten, es wurden höhere Werte erhalten. In den LiBr und FeCl<sub>3</sub> enthaltenden Proben wurden Partikelgrößen zwischen 8 und 15 nm gemessen, was als Zeichen für



Copolytermizellen interpretiert werden könnte. In diesen Proben wurden mit der zuvor verwendeten Messmethode lediglich Unimere festgestellt.

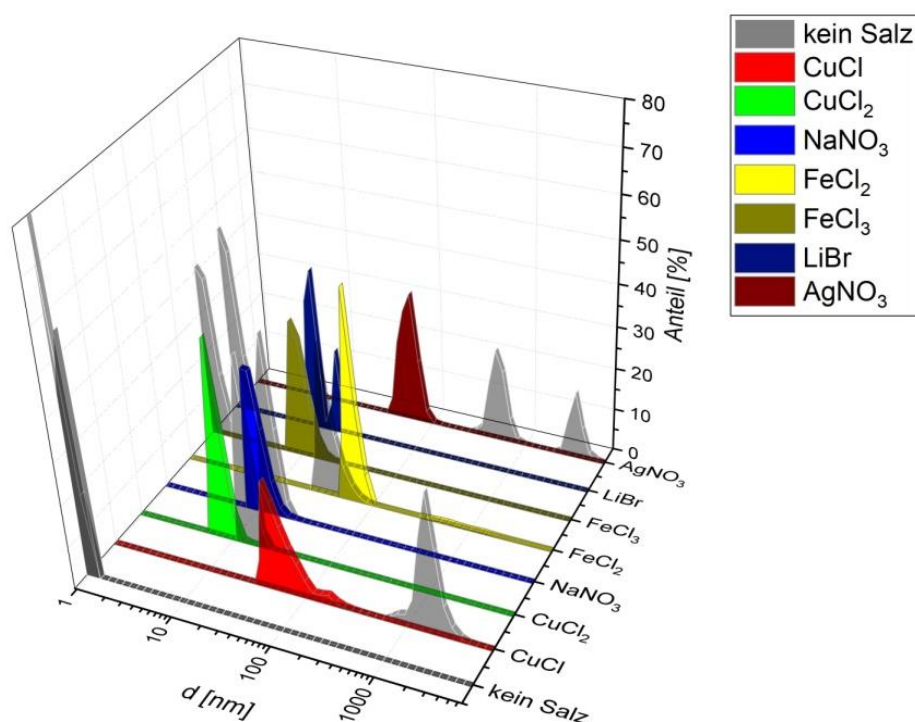


Abbildung 44: DLS Ergebnisse von Copolymerlösungen in NMP, welche 10 % PEO<sub>5k</sub>-*b*-PMMA<sub>26k</sub>, 5 % Wasser und 0,1 % verschiedener Salze enthalten. Farbig: unter Berücksichtigung der jeweiligen Probenviskosität gemessen; grau/transparent: gemessen unter Annahme der Lösemittelviskosität als Probenviskosität.

#### 5.2.2.5 Lösemittel-Nichtlösemittelaustausch mittels Dialyse

In einem weiteren Experiment wurden PEO-*b*-PMMA Lösungen in NMP mit und ohne Zusatz von Kupfer(I)chlorid in schlauchförmige Dialysemembranen gefüllt, welche für zwei Wochen in Wasser geschüttelt wurden. Hierdurch wurde das Lösemittel langsam durch Wasser ersetzt, wodurch weitere Erkenntnisse über die Bildung von Mizellen in Lösung und das Verhalten des Blockcopolymers in einer Umgebung erhalten werden sollten, in der sich die Lösemittelqualität über die Zeit verringert (ähnlich dem Ausfällen während der Membranherstellung). Bei der Analyse der so erhaltenen Suspensionen wurden bei beiden Proben, mit und ohne Zusatz von Salz, Partikel festgestellt (siehe Abbildung 45). Interessanterweise wurden in der Probe mit Kupfer(I)chlorid größere Partikel mit einer breiteren

Partikelgrößenverteilung festgestellt, qualitativ ähnlich zu den DLS Analysen der Copolymer Lösungen, obwohl bei diesen insgesamt größere Partikel festgestellt wurden.

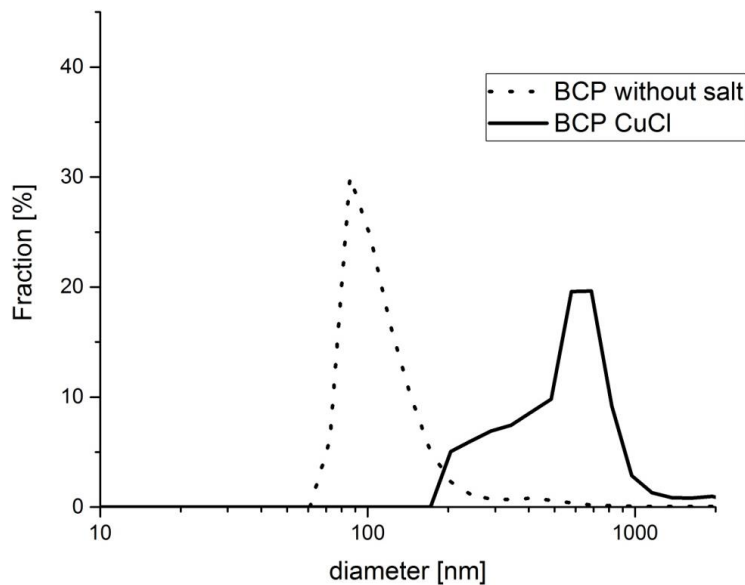


Abbildung 45: DLS Ergebnisse der nach dem Lösemittelaustausch erhaltenen Suspensionen mit und ohne Kupfer(I)chlorid.

### 5.2.3 Untersuchung der Komplexbildung mittels $^1\text{H}$ -NMR

Auch bei der Untersuchung von Copolymerlösungen mittels  $^1\text{H}$ -NMR konnte ein deutlicher Einfluss des zugegebenen Metallsalzes auf die Messergebnisse nachgewiesen werden. Bei Zugabe von Salzen, die in den DLS Experimenten zur Bildung von Partikeln führten ( $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{CuCl}$ ,  $\text{CuCl}_2$ ), konnte eine deutliche Tieffeldverschiebung des PEO Peaks beobachtet werden, die zusätzlich auch von der Konzentration des Salzes in der Probe abhängt. Gleichzeitig wurde derselbe Peak signifikant verbreitert; bei hohen Konzentrationen verschwand der Peak fast vollständig. Der PMMA Peak wurde dabei nur geringfügig verschoben und verbreiterte sich nicht sichtbar.

Bei Zugabe von  $\text{LiBr}$ , welches laut den DLS Experimenten nicht zur Bildung von Partikeln führte, wurden beide Peaks ähnlich weit verschoben. Eine signifikante Verbreiterung der Peaks wurde selbst bei hohen Konzentrationen nicht beobachtet.

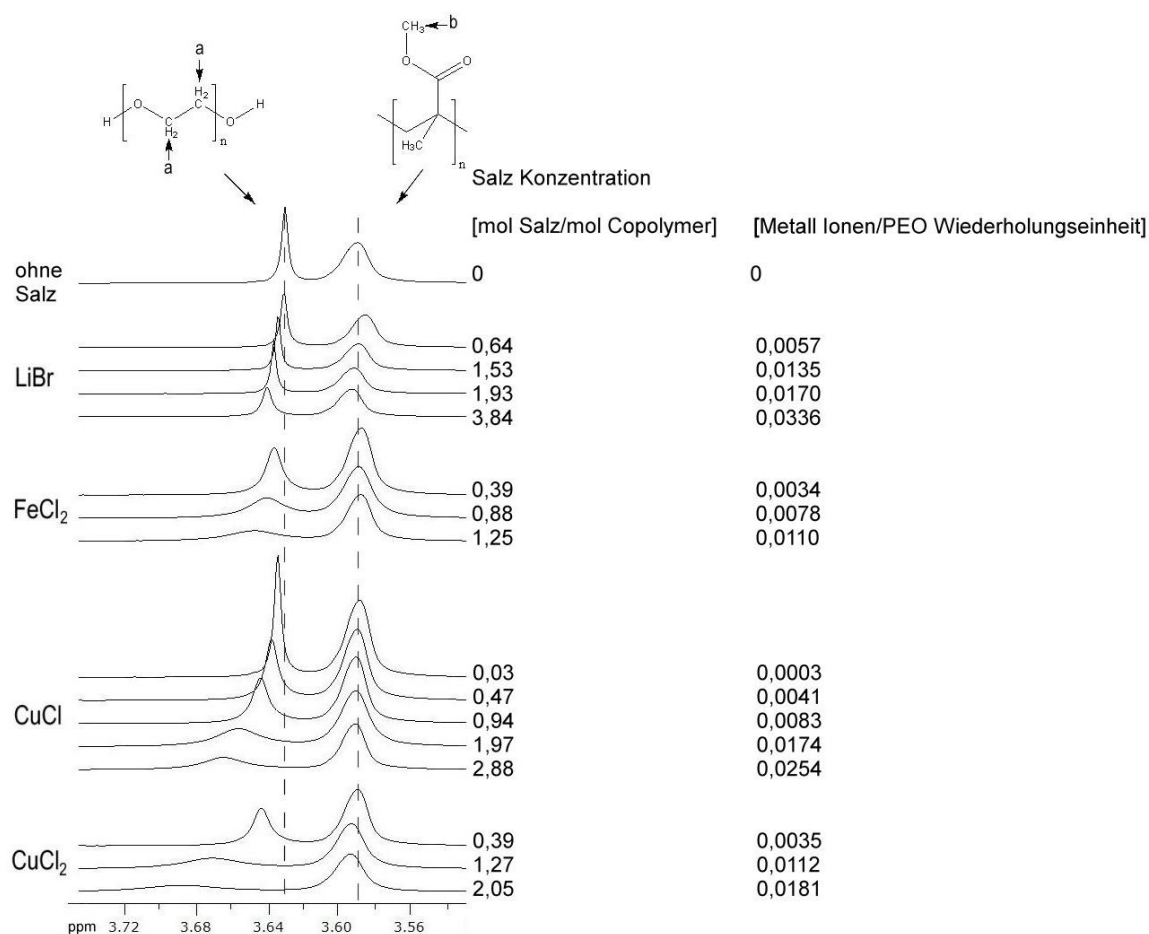


Abbildung 46: <sup>1</sup>H-NMR Spektren von PEO-*b*-PMMA Proben bei Zugabe unterschiedlicher Salzkonzentrationen und -arten.

Wenn die Änderung der chemischen Verschiebung des PEO bzw. PMMA Peaks gegen das Verhältnis von Cu<sup>+</sup>-Ionen pro Copolymerkette aufgetragen wird, ist die Veränderung durch die selektive Bildung von Komplexen ausschließlich mit dem PEO Block noch klarer zu erkennen (siehe Abbildung 47). Während die Position des PMMA Peaks nahezu unverändert bleibt, scheint eine lineare Abhängigkeit zwischen der Änderung der chemischen Verschiebung des PEO Peaks und der Anzahl an Cu<sup>+</sup>-Ionen pro Copolymerkette zu bestehen. Höhere Cu<sup>+</sup>-Konzentrationen konnten leider aufgrund der begrenzten Löslichkeit von CuCl in Chloroform nicht erreicht werden.

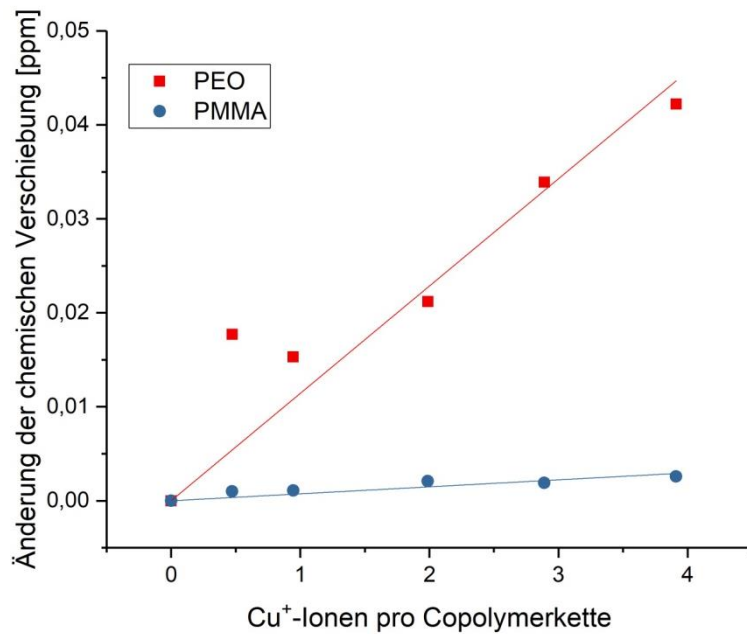


Abbildung 47: Änderung der chemischen Verschiebung des PEO und PMMA Peaks in Abhängigkeit vom Verhältnis von Cu<sup>+</sup>-Ionen zu Copolymerkette.

Trägt man das Verhältnis der Flächen beider Peaks gegen das Verhältnis von Cu<sup>+</sup>-Ionen zu Copolymerkette auf, so wird eine exponentielle Abhängigkeit beobachtet (siehe Abbildung 48). Der Verlauf der Ausgleichskurve legt nahe, dass oberhalb von etwa 5 Cu<sup>+</sup>-Ionen pro Copolymerkette nur noch minimale Änderungen im Verhältnis der Peakflächen zueinander zu erwarten wären. Wie bereits zuvor beschrieben, ist es aufgrund der begrenzten Löslichkeit von CuCl in Chloroform nicht möglich, dieses Verhalten experimentell näher zu überprüfen.

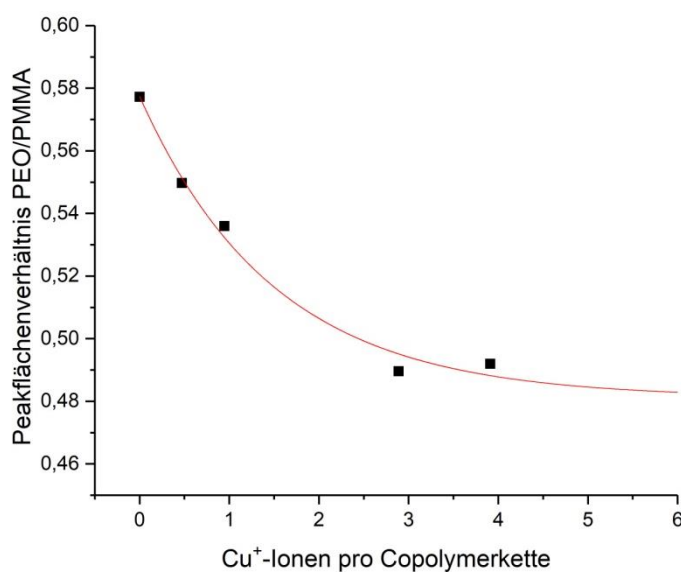


Abbildung 48: Abhängigkeit des Verhältnisses der Peakflächen von PEO und PMMA zueinander von der Anzahl an Cu<sup>+</sup>-Ionen pro Copolymerkette.

## 5.2.4 ATR-IR

Mittels ATR-IR wurde unter anderem untersucht, ob sich PEO-*b*-PMMA während des Ausfällens bevorzugt an der Phasengrenzfläche zum Wasser ansammelt. Hierzu wurden ATR-IR Spektren des reinen Copolymers sowie der Unter- und Oberseite einer Membran angefertigt, welche PEO-*b*-PMMA als Additiv enthielt. Die Gießlösung für diese Membran bestand aus 16 % PVDF, 1 % PVP, 1 % PEO-*b*-PMMA, 0,42 % CuCl und NMP als Lösemittel. Die erhaltenen Spektren sind in Abbildung 49 dargestellt. Zum besseren Vergleich wurden die Spektren übereinandergestapelt angeordnet, auf eine Skalierung der Y-Achse (Transmission) wurde aus diesem Grund in dieser Darstellung verzichtet.

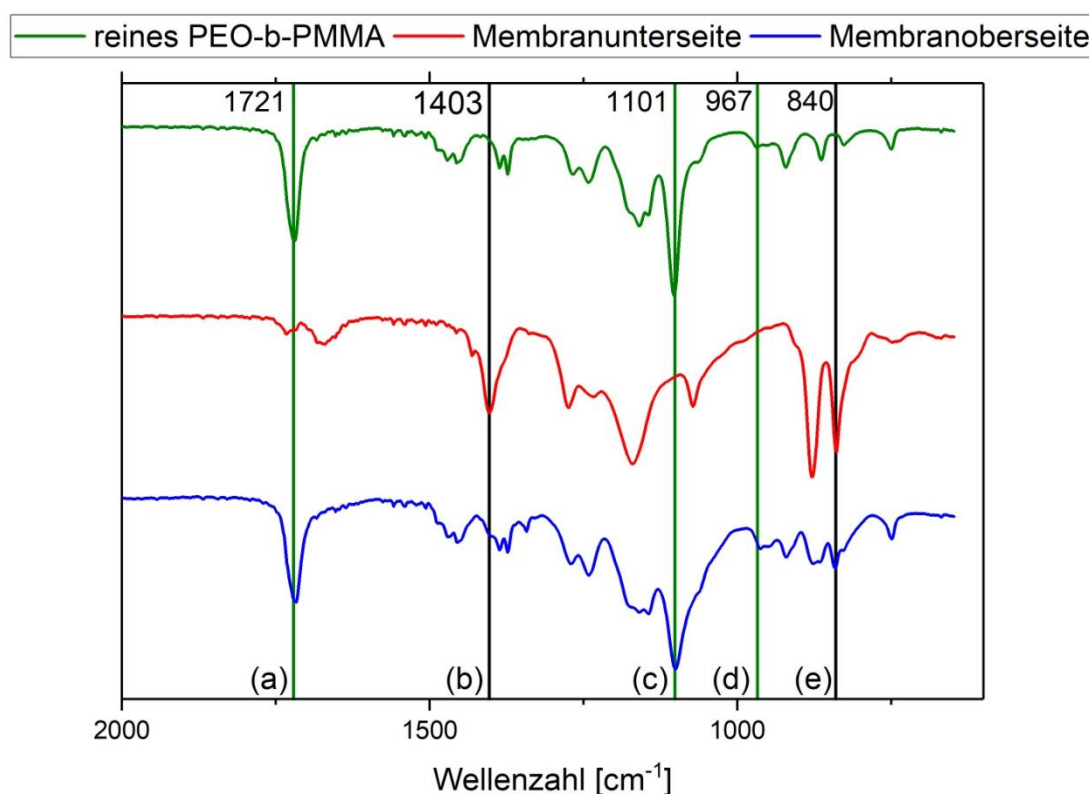


Abbildung 49: Vergleich von ATR-IR Spektren von reinem PEO-*b*-PMMA (grün) mit der Unterseite (rot) und der Oberseite (blau) einer PVDF Membran, in der PEO-*b*-PMMA als Additiv eingesetzt wurde. Zur einfacheren Zuordnung der Absorptionsbanden wurden solche, die aus dem Copolymer stammen grün markiert, während Banden aus dem PVDF schwarz markiert wurden. 1721 cm<sup>-1</sup> (a): C=O Streckschwingung (PMMA); 1403 cm<sup>-1</sup> (b): CH<sub>2</sub> Deformationsschwingung (PVDF); 1101 cm<sup>-1</sup> (c): C-O-C Streckschwingung (PEO); 967 cm<sup>-1</sup> (d): O-CH<sub>3</sub> Beugeschwingung (PMMA); 840 cm<sup>-1</sup> (e): C-F Streckschwingung (PVDF).

Die Absorptionsbanden wurden mittels Literaturdaten [81] und der „Spectral Database for Organic Compounds“ [82] zugeordnet.

Die Copolymerprobe zeigt alle erwarteten Absorptionsbanden, lediglich die O-CH<sub>3</sub> Beugeschwingung (d) ist äußerst schwach.

Auf der Unterseite der Membran wurden nur sehr schwache Absorptionsbanden des Copolymers gefunden, die für PVDF erwarteten Banden sind jedoch klar erkennbar. Der umgekehrte Fall wurde auf der Oberseite der Membran beobachtet, hier entspricht das erhaltene Spektrum nahezu exakt dem des reinen Copolymers, die Absorptionsbanden des PVDF sind nur sehr schwach zu erkennen. Dies spräche für eine deutliche Anreicherung des Copolymers an der Grenzfläche zum Fällungsbad.

Die ATR-IR Spektroskopie wurde auch verwendet, um in Copolymerlösungen Hinweise auf die vermutete Komplexbildung zu suchen. Hierzu wurden Lösungen von PEO-*b*-PMMA mit und ohne Zusatz von CuCl in NMP hergestellt und wie in Kapitel 4.3.12 dargestellt untersucht. Die erhaltenen Spektren ließen keine Unterschiede durch Zugabe des Salzes erkennen, siehe Abbildung 50.

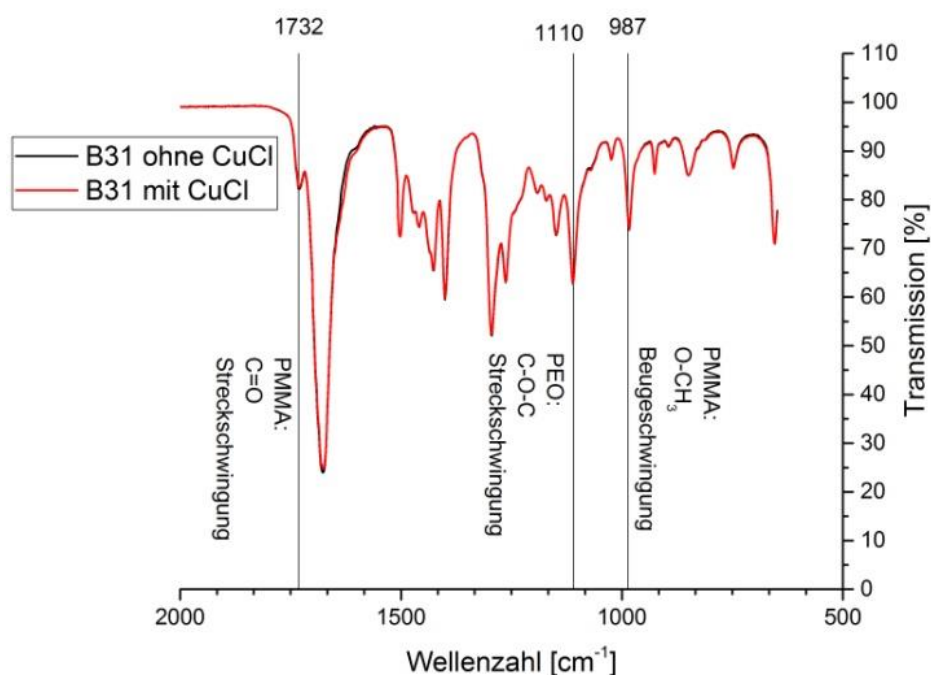


Abbildung 50: ATR-IR Spektrum von PEO-*b*-PMMA Lösungen in NMP mit und ohne Zusatz von Kupfer(I)chlorid. Es sind keine signifikanten Unterschiede zu erkennen. Dem Blockcopolymer zuzuordnende Wellenzahlen sind markiert.

### 5.3 Charakterisierung von PVDF Membranen mit PEO-*b*-PMMA als Additiv

Alle in den folgenden Kapiteln beschriebenen Membranen wurden wie in Kapitel 4.2.1 beschrieben aus Gießlösungen hergestellt, die entweder 16 % PVDF und 1 % PVP enthielten (für diese wird im folgendem die Kurzbezeichnung „PVP“ verwendet), oder die 16 % PVDF, 1 % PVP, 1 % PEO-*b*-PMMA und bis zu 1 % verschiedener Metallsalze enthielten. Diese werden im Fall von  $c_{\text{Metallsalz}} = 0$  als „BCP“ bezeichnet, in allen anderen Fällen wird die Art und Konzentration des Salzes in der Kurzbezeichnung genannt, z.B. „BCP/0,42 % CuCl“. Alle Gießlösungen wurden mit NMP als Lösemittel hergestellt.

#### 5.3.1 Permeabilität und Rückhalt

Die Vergleichsmembran ohne PEO-*b*-PMMA oder Salz als Additiv (siehe Abbildung 51, „PVP“) zeigte im Durchschnitt eine Wasserpermeabilität von  $480 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$  bei einem Dextran-MWCO von 110 kDa. Die Zugabe von 1 % PEO-*b*-PMMA zur Gießlösung resultierte in Membranen mit einer Permeabilität von  $850 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$  bei einem MWCO von 106 kDa. Dies entspricht einer Steigerung der Permeabilität um 79 %. Wurden zusätzlich 0,42 % CuCl hinzugegeben, wurde bei den daraus erhaltenen Membranen eine Wasserpermeabilität von durchschnittlich  $928 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$  und ein MWCO von 95 kDa gemessen. Im Vergleich zur Basismembran ohne Blockcopolymer entspricht das einer Steigerung der Permeabilität von 93 % bei gleichzeitiger Verringerung des MWCO um 15 kDa.

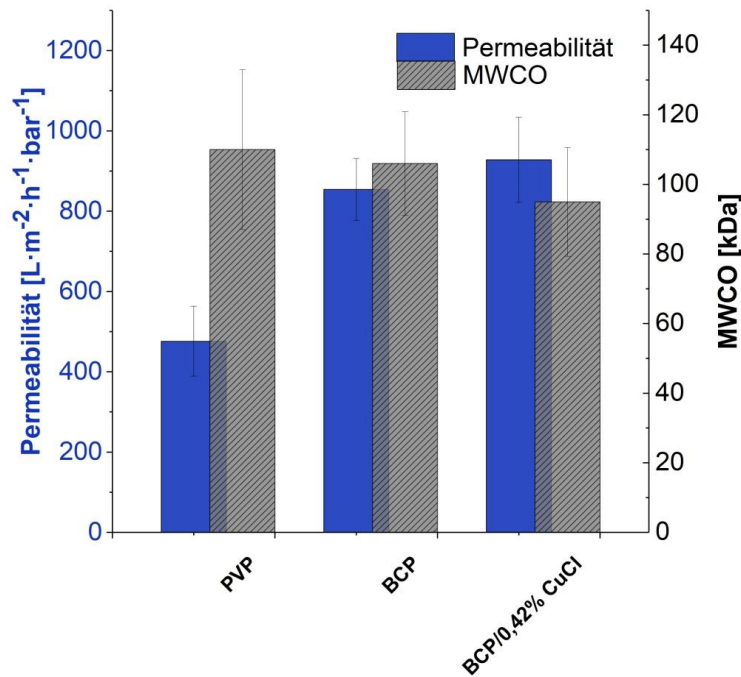


Abbildung 51: Vergleich von Permeabilität und Dextran-MWCO eines Typs Membran, der nur PVP als hydrophiles Additiv enthält mit Membrantypen, die zusätzlich PEO-*b*-PMMA ("BCP") bzw. das Copolymer und 0,42 % CuCl („BCP/0,42% CuCl“) enthalten.

Dasselbe Verhalten wurde auch bei der Verwendung von anderen Salzen beobachtet, jedoch nur bei solchen, die nach den Ergebnissen von DLS und  $^1\text{H}$ -NMR Experimenten selektiv Komplexe mit dem PEO Block eingehen und damit die Bildung von Mizellen auslösen konnten. Die Zugabe von LiBr, welches laut den  $^1\text{H}$ -NMR Experimenten mit beiden Blöcken des Copolymers Komplexe bildet und die Bildung von Mizellen nicht auszulösen vermochte, hatte nur einen geringen Einfluss auf die Eigenschaften der Membran (siehe Abbildung 52). Bei CuCl, AgNO<sub>3</sub> und FeCl<sub>2</sub> wurde ein deutlicher Einfluss des Salzes in der Gießlösung auf die Eigenschaften der Membran beobachtet.



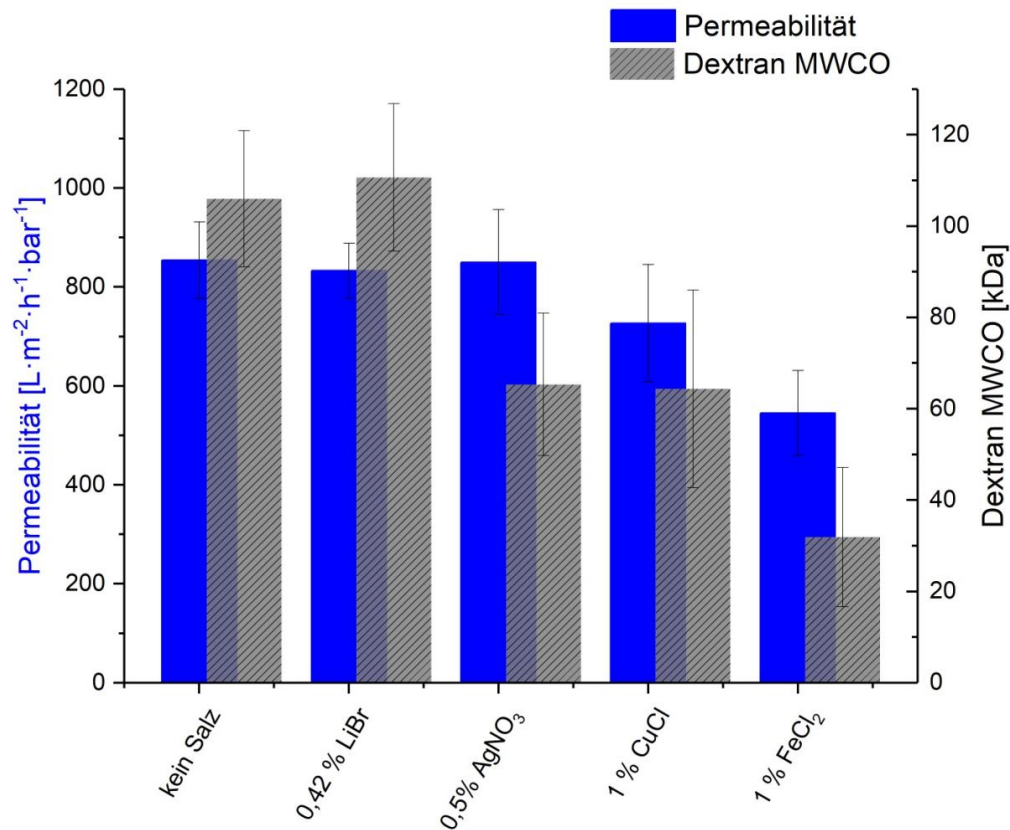


Abbildung 52: Permeabilität und MWCO von Membranen, die neben PEO-*b*-PMMA verschiedene Salze enthalten.

Neben der Art des verwendeten Salzes hatte auch seine Konzentration in der Gießlösung einen Einfluss. So wurde zum Beispiel bei Gießlösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen an FeCl<sub>2</sub> eine konzentrationsabhängige Verschiebung des MWCO von anfangs 100 kDa (ohne Salz) zu etwa 30 kDa (mit 1 % FeCl<sub>2</sub>) beobachtet (siehe Abbildung 53).

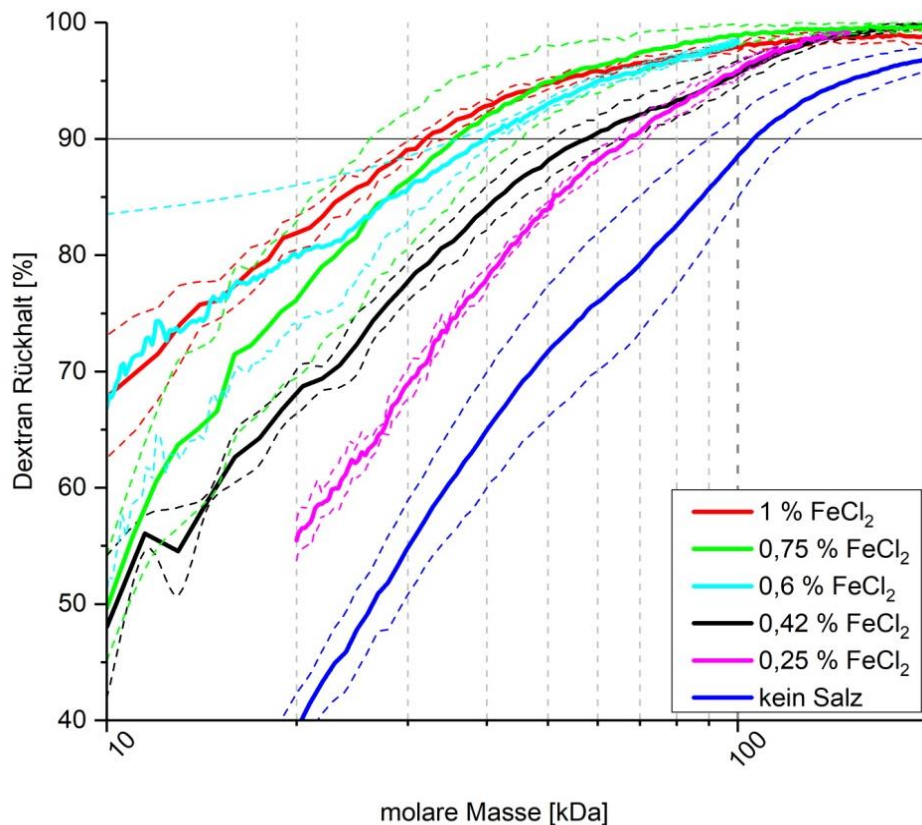


Abbildung 53: Siebkurven von Membranen, die PEO-*b*-PMMA und unterschiedliche Mengen FeCl<sub>2</sub> enthalten. Die Standardabweichung ist gestrichelt dargestellt. Es ist ein klarer Einfluss der Salzkonzentration in der Gießlösung auf den MWCO der resultierenden Membranen zu erkennen.

Um eine Interpretation zu ermöglichen wurden auch hier die Salzkonzentrationen in den Lösungen zu den entsprechenden Verhältnissen von Metallionen pro PEO Wiederholungseinheit bzw. pro Copolymerkette umgerechnet (siehe Tabelle 10). Die Umrechnung zeigt, dass in den Gießlösungen weitaus mehr Salz als in den DLS oder NMR Experimenten eingesetzt wurde (siehe z.B. Tabelle 8).

Tabelle 10: Umrechnung der FeCl<sub>2</sub> Konzentration in der Gießlösung in das Verhältnis von Fe<sup>2+</sup>-Ionen pro PEO Wiederholungseinheit bzw. pro Copolymerkette.

FeCl <sub>2</sub> Konzentration [%]	Fe <sup>2+</sup> Ionen/PEO Wiederholungseinheit	Fe <sup>2+</sup> Ionen/Copolymerkette
0,25	0,104	61,14
0,42	0,174	102,72
0,6	0,249	146,75
0,75	0,311	183,43
1	0,414	244,58

Zwischen der  $\text{FeCl}_2$ -Konzentration in der Gießlösung und dem MWCO der resultierenden Membran scheint ein näherungsweise logarithmischer Zusammenhang zu bestehen, siehe Abbildung 54.

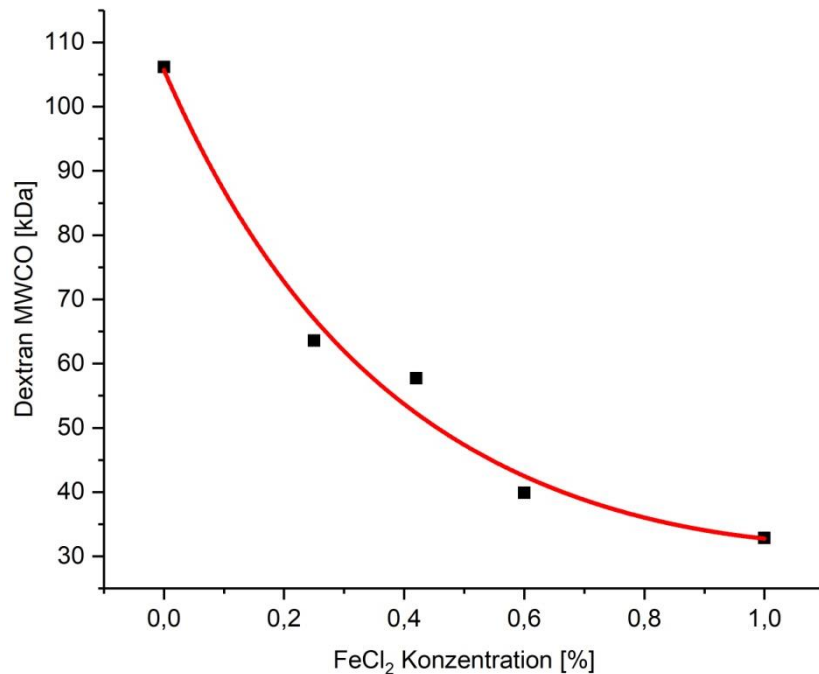


Abbildung 54: Auftragung des Dextran-MWCO der resultierenden Membran gegen die  $\text{FeCl}_2$ -Konzentration in der Gießlösung (vgl. Abbildung 53). Es scheint eine näherungsweise logarithmische Abhängigkeit zu bestehen.

$\text{LiBr}$  wurde ebenfalls in unterschiedlichen Konzentrationen der Gießlösung beigemischt, hierbei konnte keine Abhängigkeit des MWCO von der Konzentration und insgesamt nur geringe Veränderungen des MWCO beobachtet werden (siehe Abbildung 55).

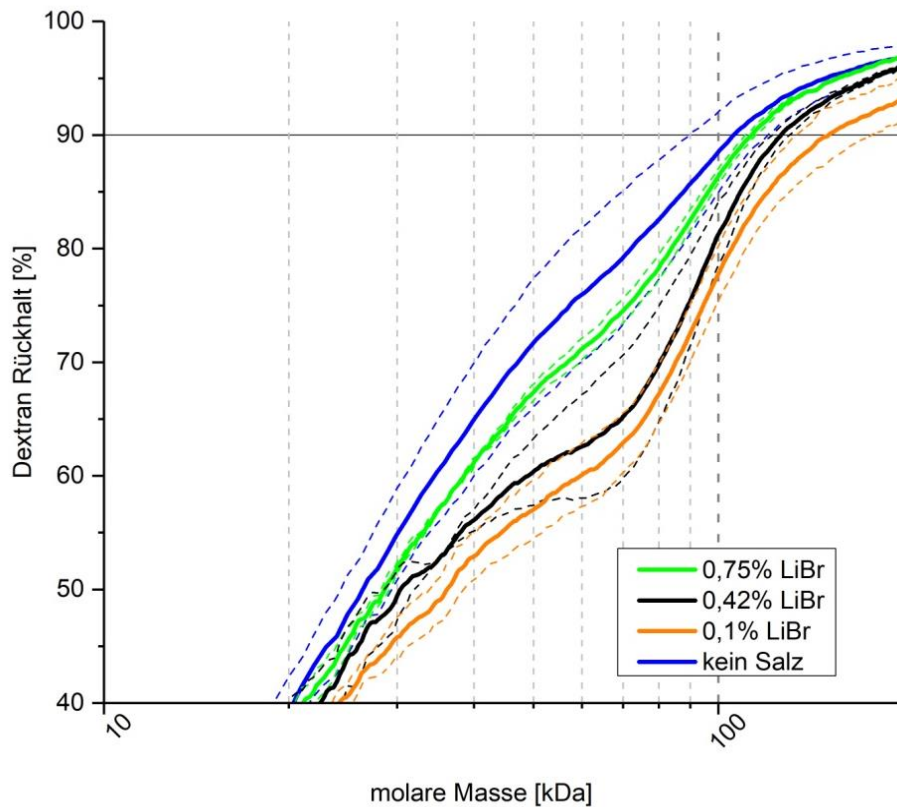


Abbildung 55: Siebkurven von Membranen, die PEO-*b*-PMMA und unterschiedliche Mengen LiBr enthalten. Die Standardabweichung ist gestrichelt dargestellt. Es sind kein klarer Zusammenhang zwischen der LiBr Konzentration in der Gießlösung und dem MWCO der resultierenden Membran sowie insgesamt nur geringe Unterschiede zwischen den Membrantypen zu erkennen.

Trägt man die entsprechenden Daten in derselben Weise für CuCl auf, so lässt sich wie bei FeCl<sub>2</sub> eine Abhängigkeit des MWCO der Membran vom Salzgehalt der Gießlösung erkennen. Diese ist jedoch deutlich schwächer ausgeprägt (siehe Abbildung 56).

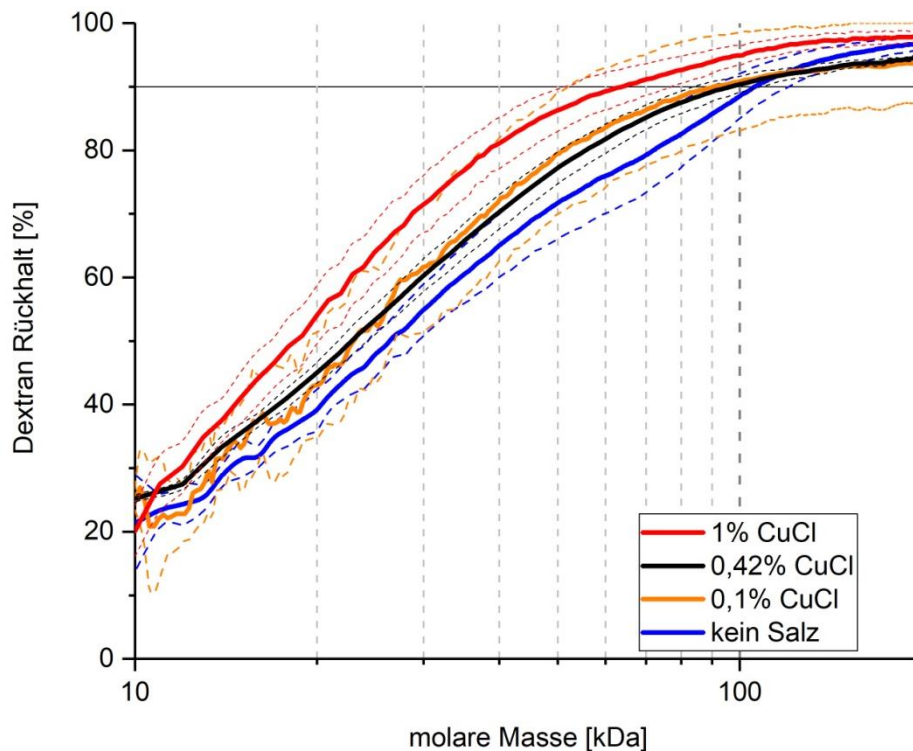


Abbildung 56: Siebkurven von Membranen, die PEO-*b*-PMMA und unterschiedliche Mengen CuCl enthalten. Die Standardabweichung ist gestrichelt dargestellt. Es ist eine Abhängigkeit des MWCO der Membran von der Salzkonzentration in der Gießlösung zu erkennen, die Verschiebung der Siebkurve ist jedoch deutlich geringer ausgeprägt als bei FeCl<sub>2</sub> (vgl. Abbildung 53).

Bei der Verwendung von AgNO<sub>3</sub> (siehe Abbildung 57) ist ebenfalls eine Verschiebung des MWCO zu erkennen, jedoch nur bei Konzentrationen von 0,42 % und 0,5 %. Die Siebkurven von Membranen, die mit 0,25 % und 1 % AgNO<sub>3</sub> in der Gießlösung hergestellt wurden, waren nicht von denjenigen zu unterscheiden, die von Membranen ohne Salzzugabe stammten.

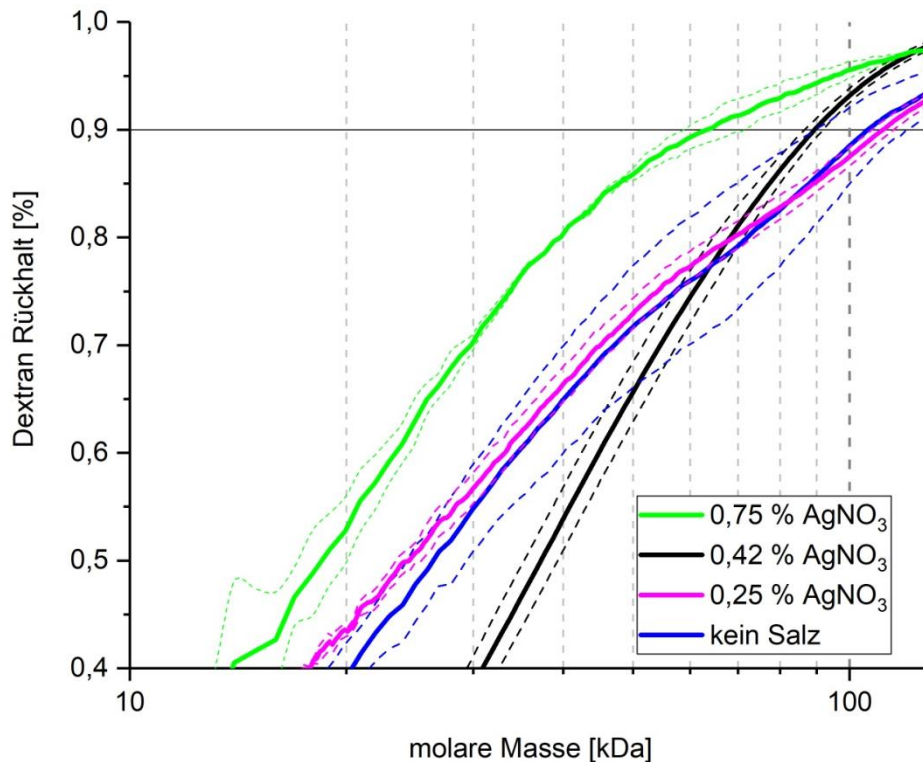


Abbildung 57: Siebkurven von Membranen, die PEO-*b*-PMMA und unterschiedliche Mengen AgNO<sub>3</sub> enthalten. Die Standardabweichung ist gestrichelt dargestellt. Erneut ist eine Abhängigkeit des MWCO der Membran von der Salzkonzentration in der Gießlösung zu erkennen, diese ist jedoch nicht vollständig eindeutig.

Um die Filtrationsleistung der in dieser Arbeit hergestellten Membranen einordnen zu können, wurden Literaturdaten zur Wasserpermeabilität und zum Dextran-MWCO von kommerziellen Membranen gesammelt. Überwiegend stammten diese Daten aus vom Hersteller herausgegebenen Datenblättern, so dass die genauen Bedingungen, unter denen sie erhalten worden sind (Druck und Dauer einer möglichen Einlaufphase, Druck bei der Filtration der Dextranlösung, Cross-flow oder Dead-end Modus, etc.) nicht bekannt sind. Zusätzlich wurden auch einige Datensätze von kommerziellen Membranen verwendet, die in unserer Arbeitsgruppe gemessen wurden. Diese wurden auf dieselbe Weise gemessen, wie die für diese Arbeit hergestellten Membranen, und sind daher gut vergleichbar.

Die erhaltenen MWCO und Permeabilitätsdaten wurden in einem Diagramm gegeneinander aufgetragen. Die Y-Achse (MWCO) wurde hierbei invertiert, so dass die Gesamtfiltrationsleistung in Richtung der Winkelhalbierenden (nach oben rechts) ansteigt (siehe Abbildung 58).

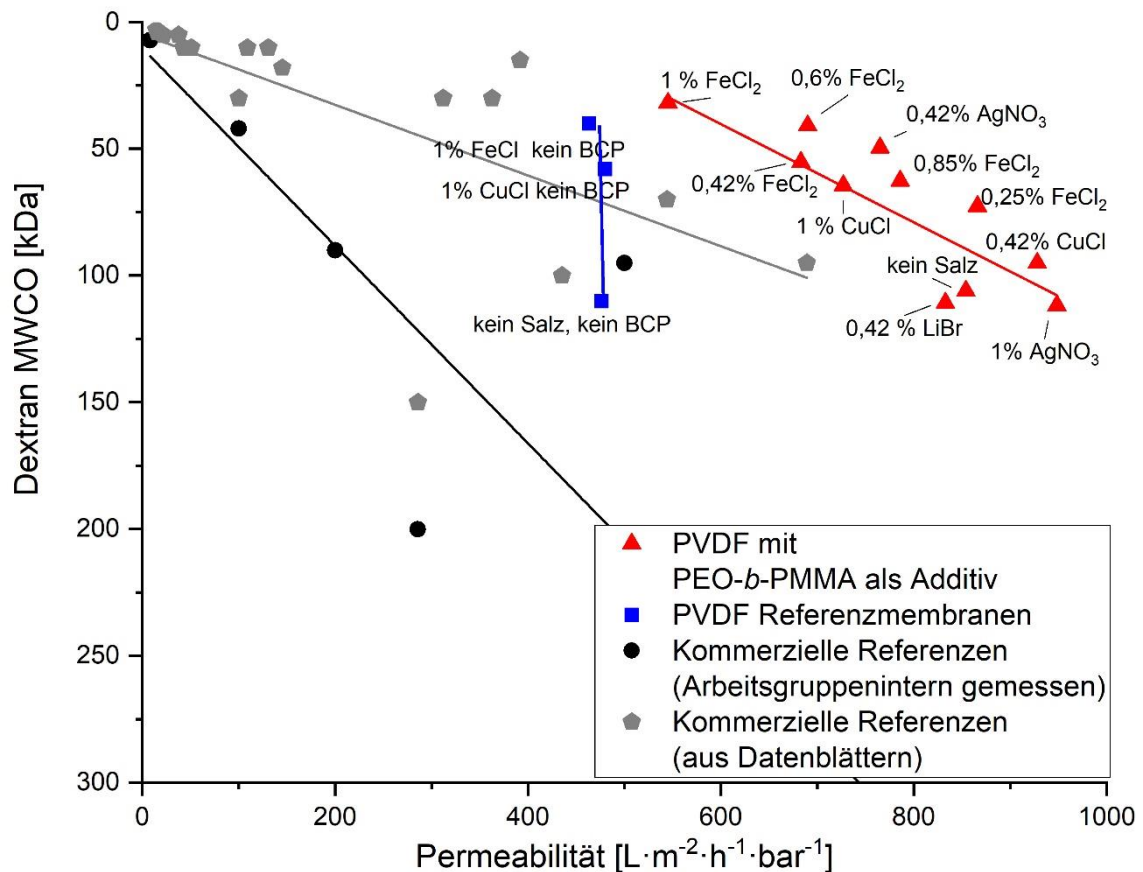


Abbildung 58: Vergleich des MWCO und der Permeabilität von in dieser Arbeit hergestellten Membranen mit kommerziellen Referenzmembranen.

### 5.3.2 Kompaktierung der Membranen

Wie in Kapitel 4.3.6 beschrieben, wurden alle in dieser Arbeit hergestellten Membranen vor der Verwendung kompaktiert. Dies geschah bei den im vorigen Kapitel beschriebenen Dead-End Filtrationsexperimenten durch Anlegen eines Drucks von 1,5 Bar für 30 Minuten. In den im Cross-flow Modus durchgeführten Foulingexperimenten (siehe Kapitel 4.3.7) fand die Kompaktierung bei dem im Rest des Experimentes ebenfalls verwendeten Druck von 0,5 Bar, aber dafür über eine Dauer von 24 h statt. Der Umfang der jeweils beobachteten Kompaktierung war vergleichbar, die festgestellten Unterschiede werden in Kapitel 6.3.2 diskutiert.

Bei den Dead-End Filtrationsversuchen wurde beobachtet, dass Membranen, die PEO-*b*-PMMA enthielten, durch die Kompaktierung weniger Permeabilität einbüßten als solche, die als Additiv nur PVP enthielten. Während bei Membranen



der „PVP“-Serie nach der Kompaktierung durchschnittlich 71 % weniger Permeabilität gemessen wurde, lag der Wert bei Membranen der „BCP“-Serie nur bei etwa 45 %. Wurden zusätzlich noch Salze in die Gießlösung gegeben, hing das Ergebnis stark von der Art des zugegebenen Salzes und seiner Konzentration ab. Bei Zugabe von  $\text{FeCl}_2$  wurden in fast allen Fällen Werte erhalten, die im Bereich der Standardabweichung der „BCP“-Serie lagen (blau gefärbter Bereich in Abbildung 59). Die Zugabe von  $\text{AgNO}_3$  resultierte bei Konzentrationen zwischen 0,25 % und 0,5 % in einem Anstieg des Permeabilitätsverlustes bis in den Bereich der „PVP“-Reihe. Bei höheren Konzentrationen sank der Wert wieder, und entsprach bei 1 %  $\text{AgNO}_3$ -Konzentration näherungsweise wieder dem Wert, der mit Copolymer, aber ohne Salz erreicht wurde. Bei Zugabe von  $\text{CuCl}$  wurden in fast allen Fällen Werte erhalten, die im Bereich der Standardabweichung der „BCP“-Serie lagen (blau gefärbter Bereich in Abbildung 59). Die Zugabe von  $\text{AgNO}_3$  resultierte bei Konzentrationen zwischen 0,25 % und 0,5 % in einem Anstieg des Permeabilitätsverlustes bis in den Bereich der „PVP“-Reihe. Bei höheren Konzentrationen sank der Wert wieder, und entsprach bei 1 %  $\text{AgNO}_3$ -Konzentration näherungsweise wieder dem Wert, der mit Copolymer, aber ohne Salz erreicht wurde.

0,42 %  $\text{CuCl}$  in der Gießlösung resultierten mit knapp 26 % im geringsten gemessenen Permeabilitätsverlust. Höhere Konzentrationen führten zu einem Anstieg des Wertes; bei 1 % Salzgehalt wurde wie bei  $\text{AgNO}_3$  wieder der Wert der „BCP“-Reihe erreicht.

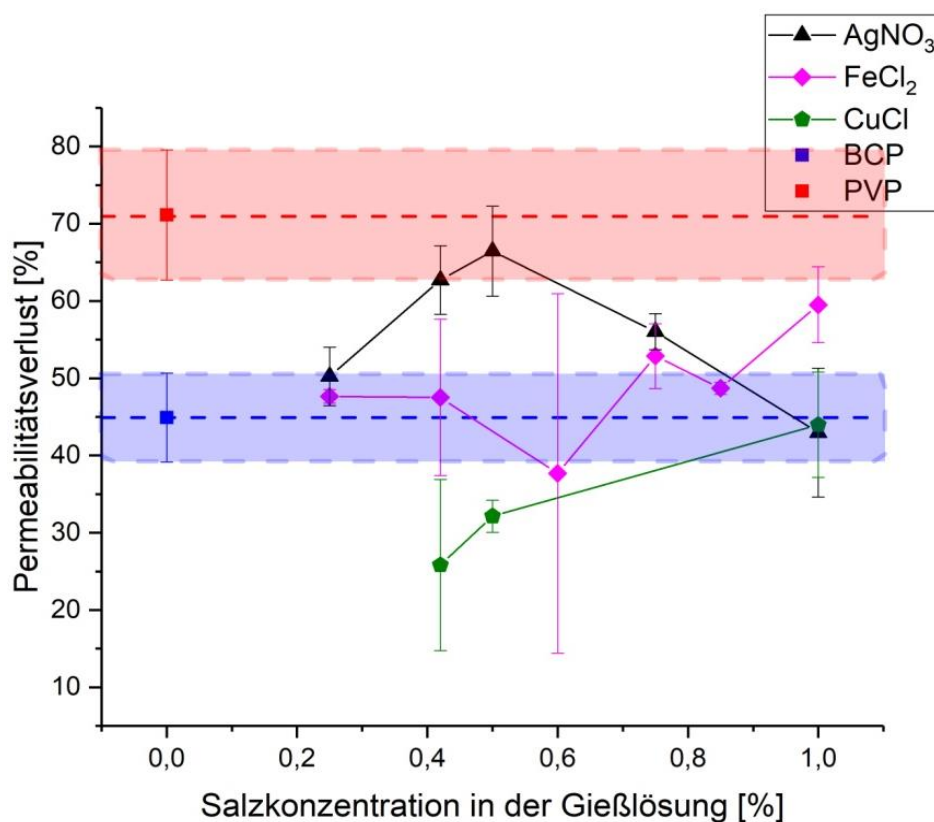


Abbildung 59: Permeabilitätsverlust durch Kompaktierung in Abhängigkeit von Salzgehalt und -art in der Gießlösung.



In den Foulingexperimenten wurde während der 24 stündigen Einlaufphase, wie in Kapitel 4.3.7.2 dargelegt, 2,5 l Reinstwasser im Kreislauf bei einem Transmembrandruck von 0,5 Bar und einem Volumenstrom von  $220 \pm 5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  durch die Filtrationszellen gepumpt, um die Membranen zu kompaktieren. Ziel war es, realistischere Permeabilitäts- und Rückhaltwerte zu erhalten, da bekannt ist, dass sich diese Werte aufgrund der Kompaktierung der Membranen anfangs stark verändern. Alle selbst hergestellten Membranen zeigten wie erwartet im Verlauf der Einlaufphase eine deutliche Abnahme der Permeabilität. Die Dauer von 24 h wurde auf der Basis von Vorversuchen gewählt, in denen sich gezeigt hatte, dass erst nach dieser Zeit keine signifikante weitere Kompaktierung mehr zu beobachten war (siehe Abbildung 60). Bei allen Membranen, die PEO-*b*-PMMA enthielten, war die Kompaktierung bereits nach etwa 6 h nahezu abgeschlossen. Die Membranen der „PVP“ Serie wiesen zu diesem Zeitpunkt jedoch noch Anzeichen einer weiter voranschreitenden Kompaktierung auf. Da gleiche Verhältnisse für alle Membranen verwendet werden sollten, wurde die Kompaktierungsdauer für alle Membranen auf 24 h festgelegt.

Nach 4 Stunden wurde das im Kreislauf geführte Wasser getauscht, wodurch bei der „PVP“ Membran die Permeabilität kurzzeitig wieder deutlich anstieg. Da der Druck während des Wasserwechsels nicht reduziert wurde, kann es sich hierbei nicht um ein Zeichen von Dekompaktierung handeln. Die Beobachtung wird daher zusammen mit den Ergebnissen der Foulingexperimente in Kapitel 6.3.3 diskutiert.

Die kommerzielle PES50 Membran wies über den betrachteten Zeitraum das geringste Kompaktierungsverhalten aller getesteten Membranen auf, besaß jedoch gleichzeitig auch die geringste Permeabilität (siehe Abbildung 60).

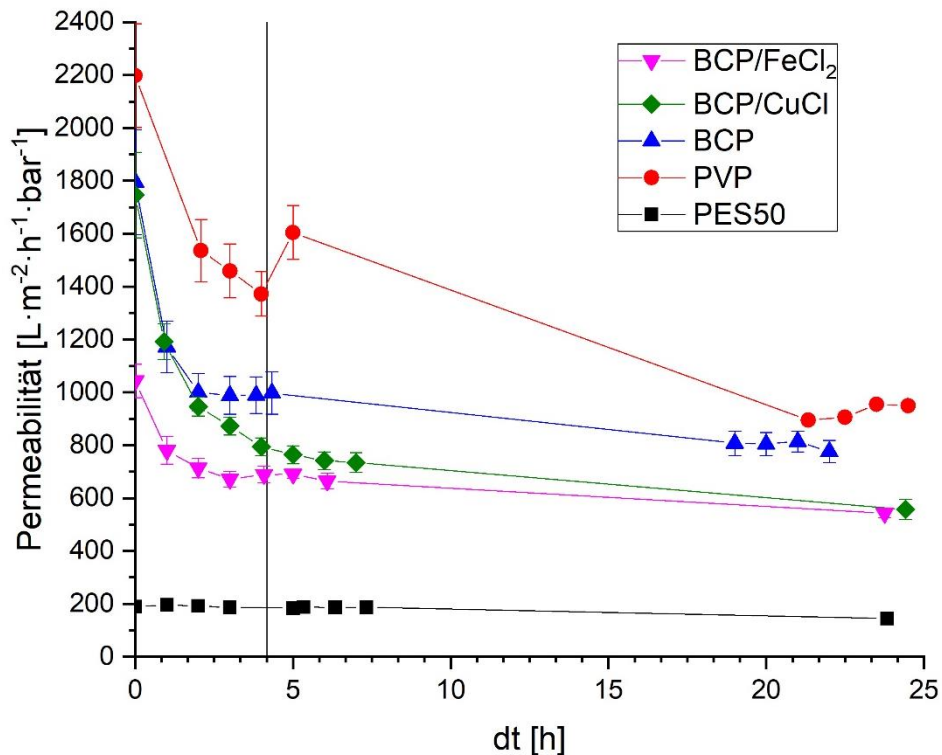


Abbildung 60: Veränderung der Permeabilität während der Einlaufphase. Nach vier Stunden (siehe Markierung) wurde das verwendete Wasser getauscht.

### 5.3.3 Trocknung der Membranen

Nachdem Vorversuche gezeigt hatten, dass bei der direkten Trocknung der Membranen bei Raumtemperatur oder im Trockenschrank bei ca. 40 °C Rückhalt und Permeabilität sehr stark reduziert werden, und die Membranen nach dieser Behandlung auch optisch klare Beeinträchtigungen aufwiesen, wurde versucht die Membranen nach dem Lösemittelaustauschverfahren zu trocknen (siehe auch 4.2.3).

Hierbei stellte sich heraus, dass auch mit dieser Methode eine deutliche Reduzierung der Permeabilität auftrat. Diese hing deutlich von dem verwendeten Alkohol und dem MWCO (bzw. der Porengröße) der Membran ab. Während bei der Verwendung von Methanol die Reduzierung der Reinstwasserpermeabilität nach dem Trocknen zwischen 23,2 % (MWCO ~ 100 kDa) und 51,6 % (MWCO ~ 30 kDa) lag, wurden bei der Verwendung von Isopropanol Verluste in Höhe von 35,5 % bzw. 54 % gemessen. Dies korreliert gut mit den nach der HSP-Theorie berechneten RED-Werten (berechnet mit HSPiP Version 5.0.0.5), die eine in der

Reihenfolge Methanol < Ethanol < Isopropanol steigende Lösemittelqualität für beide Blöcke des Copolymers zeigen (siehe Tabelle 12). Der Grund für diese Verschlechterung scheint daher im Quellungsverhalten des Blockcopolymers zu liegen. Durch die Quellung des Blockcopolymers könnten die Poren der Membran verstopft oder sogar mechanisch beschädigt worden sein.

**Tabelle 11:** Reduzierung der Wasserpermeabilität nach dem Trocknen via Lösemittelaustauschverfahren in Abhängigkeit vom bei der Trocknung eingesetzten Alkohol und der Membranzusammensetzung.

Verwendeter Alkohol	Reduzierung der Wasserpermeabilität nach dem Trocknen		
	Kein Salz (MWCO ~ 100 kDa)	0,85% FeCl <sub>2</sub> (MWCO ~ 60 kDa)	1% FeCl <sub>2</sub> (MWCO ~ 30 kDa)
<b>Methanol</b>	23,2%	36,9%	51,6%
<b>Ethanol</b>	29,4%	39,4%	49,7%
<b>Isopropanol</b>	35,5%	41,6%	54,0%

**Tabelle 12:** RED-Werte basierend auf den Hansen-Löslichkeitsparametern für die beiden Copolymerblöcke in Relation zu den zum Trocknen mittels des Lösemittelaustauschverfahrens verwendeten Alkoholen.

	Methanol	Ethanol	Isopropanol
<b>PEO</b>	2,26	1,83	1,54
<b>PMMA</b>	2,37	1,93	1,67

Da bei der Trocknung mittels Lösemittelaustauschverfahren keine zufriedenstellenden Ergebnisse erhalten werden konnten, wurden Membranproben gefriergetrocknet. Auch hierbei wurde eine Verringerung der Wasserpermeabilität nach dem Trocknungsprozess festgestellt, diese war jedoch deutlich geringer (siehe Tabelle 13).

**Tabelle 13:** Reduzierung der Wasserpermeabilität nach dem Gefriertrocknen.

Membranart	Reduzierung der Wasserpermeabilität
<b>PVP</b>	13,7 %
<b>BCP/0,42% CuCl</b>	11,5 %
<b>BCP/1% FeCl<sub>2</sub></b>	31,1 %

#### 5.3.4 Foulingverhalten

Die in Tabelle 14 beschriebenen Membranen wurden in den Foulingexperimenten eingesetzt. Permeabilität und MWCO (gemessen nach der 24 stündigen Einlaufphase) sind Abbildung 61 zu entnehmen. Es wurden jeweils drei Membranproben verwendet. Die Foulingexperimente wurden in drei baugleichen, parallel angeschlossenen cross-flow Filtrationszellen durchgeführt (siehe 4.3.7.2). Nach Auswertung der GPC Daten wurde festgestellt, dass zwei der drei verwendeten Membranen der „PVP“ Reihe Defekte aufwiesen, was in einem erheblich höheren MWCO resultierte. Aus zeitlichen Gründen konnten die Experimente nicht mit anderen Proben wiederholt werden, so dass die im folgendem dargestellten Ergebnisse der „PVP“-Reihe nur von einer statt drei Proben stammen.

Tabelle 14: In den Foulingexperimenten eingesetzte Membranen.

Name:	Zusammensetzung:
“PVP”	16 % PVDF, 1 % PVP K90
“BCP”	16 % PVDF, 1 % PVP K90, 1 % PEO- <i>b</i> -PMMA
“BCP/FeCl <sub>2</sub> ”	16 % PVDF, 1 % PVP K90, 1 % PEO- <i>b</i> -PMMA, 1 % FeCl <sub>2</sub>
“BCP/CuCl”	16 % PVDF, 1 % PVP K90, 1 % PEO- <i>b</i> -PMMA, 0,42 % CuCl
“PES50”	NOVAMEM PES50, kommerzielle Referenz

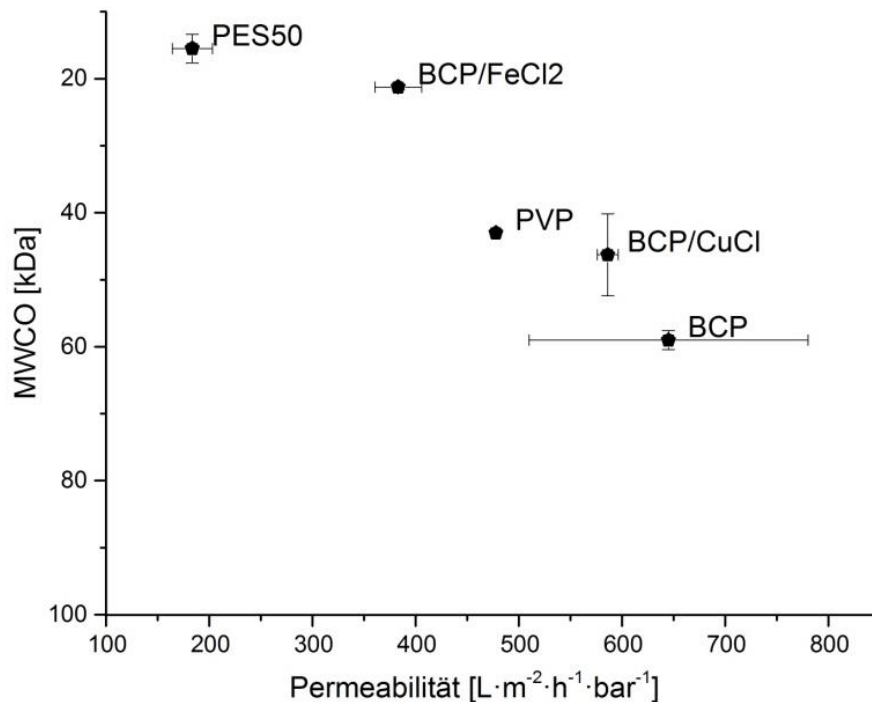


Abbildung 61: Permeabilität und MWCO der für die Foulingexperimente eingesetzten Membranen, gemessen nach der Einlaufphase.

Bei allen Membranen aus eigener Herstellung wurden ein niedrigerer MWCO und eine niedrigere Permeabilität als in den zuvor durchgeführten Dead-end Experimenten festgestellt. Dies war vermutlich ein Resultat von Schwankungen im Zustand der verwendeten Chemikalien oder Herstellungsbedingungen, da bei Vorversuchen, in denen ältere Proben verwendet wurden, Permeabilitäten gemessen wurden, die näher an den Werten der Dead-End Experimente lagen (siehe Abbildung 60). Da es in diesem Versuchsteil nur um den Vergleich des Foulingverhaltens der verwendeten Membranen ging, sollte dies jedoch keine Rolle spielen. Die Werte der kommerziellen „PES50“-Membranproben waren ebenfalls unerwartet, da diese Membran einen nominellen MWCO von 50 kDa aufwies, in allen Versuchen aber ein Wert von unter 20 kDa gemessen wurde.

Zum besseren Vergleich des Foulingverhaltens der verschiedenen Membranen untereinander wird die Permeabilität während der Foulingexperimente als prozentualer Wert relativ zum am Ende der Einlaufphase erhaltenen Wert angegeben. Durch weitere Kompaktierung im Verlauf der Experimente einerseits und mögliche Dekompaktierung während des Rückspülens und der Messung des

MWCO durch Filtration von Dextranlösungen bei geringem Druck andererseits könnte die Darstellung geringfügig verfälscht worden sein. Da aber vor allem ein Vergleich der Membranen relativ zueinander durchgeführt werden sollte, die zu erwartende Abweichung durch die genannten Effekte als gering eingeschätzt wurde, und eine Messung der Kompaktierung und Dekompaktierung im Verlauf des Experimentes mit erheblichem zeitlichem und gerätetechnischem Mehraufwand verbunden gewesen wäre, wurde auf eine entsprechende Korrektur der Messwerte verzichtet.

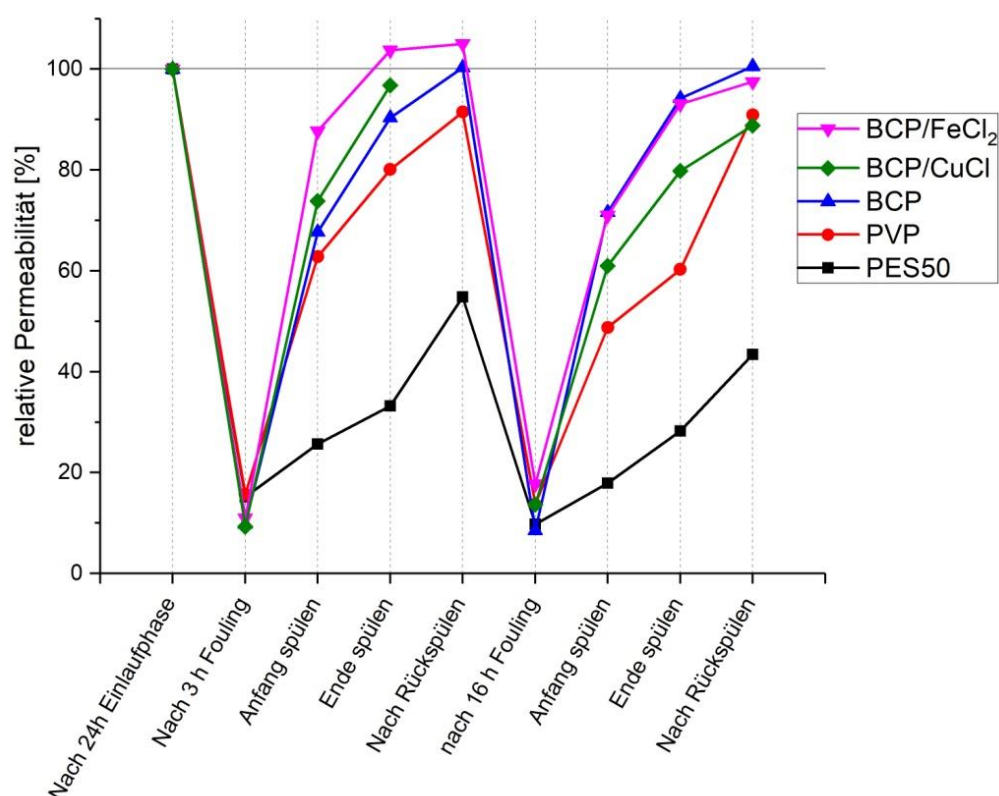


Abbildung 62: Relative Permeabilität (auf den Wert am Ende der Einlaufphase normiert) im zeitlichen Verlauf des Foulingexperimentes.

Nach dem ersten Foulingschritt, in dem für 3 h Blumenerdeextrakt filtriert wurde, sank die relative Permeabilität aller Membranen auf 10-15 %. Das Verhalten der Membranen im darauffolgenden Spülschritt fiel hingegen deutlich unterschiedlich aus. Während die „PES50“-Proben während der ersten 10 Minuten des Spülvorgangs durchschnittlich eine relative Permeabilität von 26 % erreichten, wurden von den Membranen, die das Copolymer enthielten, zum selben Zeitpunkt Werte von 68 % (PEO-*b*-PMMA ohne Salz), 74 % (PEO-*b*-PMMA mit CuCl) und 88 % (PEO-*b*-PMMA mit FeCl<sub>2</sub>) erreicht. Die „PVP“ Probe lag mit 63 % knapp

unterhalb der Membranen mit Copolymer. Dieser Trend setzte sich bei der am Ende des Spülvorgangs gemessenen Permeabilität fort, hier wurden Werte von 33 % („PES50“), 80 % („PVP“), 90 % („BCP“), 97 % („BCP/CuCl“) und 104 % („BCP/FeCl<sub>2</sub>“) erreicht.

Der bei den Membranen der Serie „BCP/FeCl<sub>2</sub>“ gemessene Wert von 104 % ist überraschend, da zum Zeitpunkt dieser Messung noch keine Gelegenheit zu einer Dekompaktierung bestand. Es muss sich demnach um Messungenauigkeiten handeln, die entweder bei der Messung am Ende der Einlaufphase oder bei der Messung am Ende des Spülvorgangs aufgetreten sind.

Im Anschluss an den Spülvorgang in Filtrationsrichtung wurden die Membranen durch Rückspülen weiter gereinigt. Aufgrund eines Fehlers wurden die Membranen der „BCP/CuCl“-Reihe nicht rückgespült, da sie aber bereits während des Spülens in Filtrationsrichtung 97 % ihrer ursprünglichen Permeabilität zurückerlangt hatten, ist davon auszugehen, dass durch das Rückspülen der volle Ausgangswert erreicht worden wäre. Die Membranen der „BCP“-Reihe erreichten durch das Rückspülen 100 % relative Permeabilität, während sich die Werte der „BCP/FeCl<sub>2</sub>“-Reihe, die zuvor bereits 104 % relative Permeabilität erreicht hatte, nicht mehr signifikant veränderten.

Die „PVP“-Membran erreichte durch das Rückspülen 91 % relative Permeabilität, wurde aber wahrscheinlich durch Reinigung beschädigt. Dies äußerte sich in Form eines deutlich gestiegenen MWCO (siehe Abbildung 63). Da der MWCO nur zu wenigen Zeitpunkten während der Foulingexperimente gemessen werden konnte, kann nicht mit Sicherheit gesagt werden, dass die Beschädigung während des Rückspülens aufgetreten ist. Dies erscheint aber wahrscheinlich, da die Membran beim Rückspülen durch die Bauart der Filtrationszelle weniger gestützt werden konnte, so dass eine mechanische Beschädigung nicht auszuschließen war.

Der MWCO konnte nur zu wenigen Zeitpunkten während der Foulingexperimente ermittelt werden, weil ausgeschlossen werden musste, dass Reste des Blumenerdeextraktes in die GPC-Säule gelangen. Die möglichen Zeitpunkte waren daher vor und nach der Einlaufphase und jeweils nach Ende der Spülvorgänge. Da der Einfluss von eventuell zu diesem Zeitpunkt noch bestehendem Fouling auf den MWCO als interessanter Anhaltspunkt für den

Zustand der Membran erschien, wurde neben der Messung nach der Einlaufphase auch eine Messung nach dem Spülvorgang, aber vor dem Rückspülen durchgeführt.

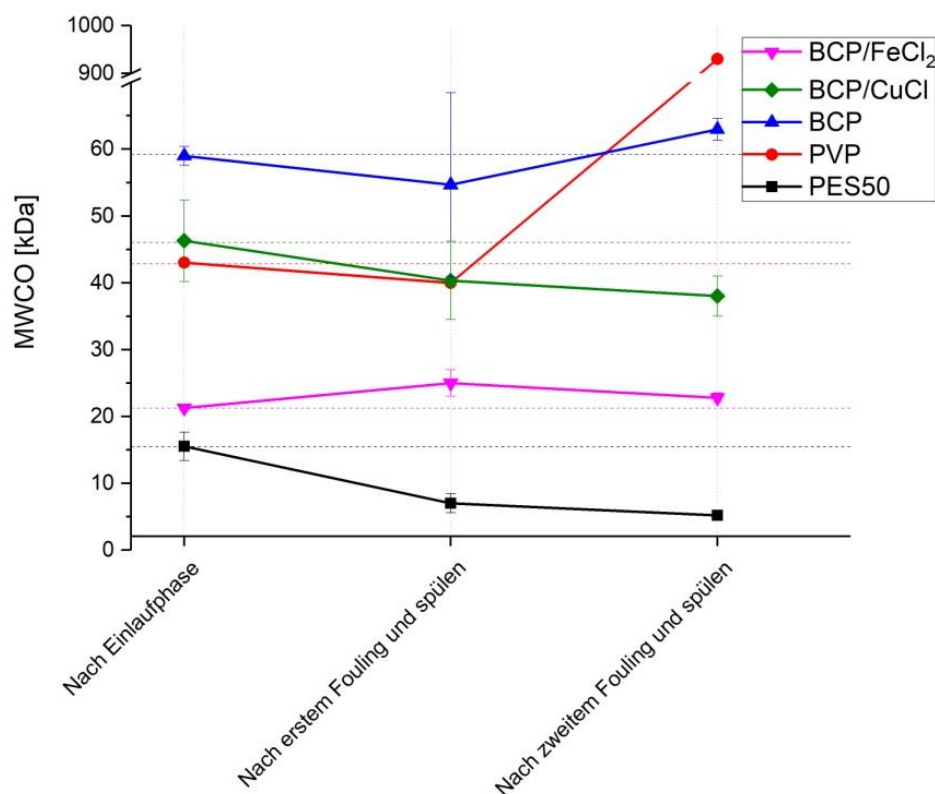


Abbildung 63: Veränderung des MWCO der verschiedenen Membranen im Verlauf des Foulingexperimentes. Die "PVP" Membranen wurden vermutlich während des ersten Rückspülens mechanisch beschädigt.

Im zweiten Teil des Foulingexperimentes, in dem für 16 h Blumenerdeextrakt filtriert wurde, wurden sehr ähnliche Werte erhalten, die jedoch aufgrund der Beschädigung einzelner Proben nur noch eingeschränkt verwendbar erscheinen und daher hier nicht näher besprochen werden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 90 im Anhang (Kapitel 9.4) dargestellt.



### 5.3.5 Porosität

Die Porosität von Membranen der „PVP“ und „BCP/0,42% CuCl“-Reihe wurde mittels Gasadsorption und -desorption gemessen (siehe 4.3.11). Die erhaltenen Daten zeigen eine deutlich höhere Porosität der Membranen der „BCP/0,42% CuCl“-Reihe gegenüber denen der „PVP“-Reihe (siehe Abbildung 64). Das gemessene Porenvolumen wurde durch die Gerätesoftware jeweils für einen Porendurchmesserbereich angegeben, dessen Breite vom jeweiligen Messbereich abhing. Am oberen Ende des Messbereichs betrug die Breite eines gemeinsam angegebenen Porengrößenbereiches z.B. 17 nm (173 – 190 nm), während am unteren Ende des Messbereiches die Porengrößen von 3,5 – 3,2 nm (0,3 nm) als ein Porengrößenbereich zusammengefasst wurden. In den folgenden Darstellungen der erhaltenen Daten wurde zur einfacheren Darstellung jeweils der mittlere Porendurchmesser an Stelle des Porengrößenbereichs verwendet, den der jeweilige Datenpunkt repräsentiert.

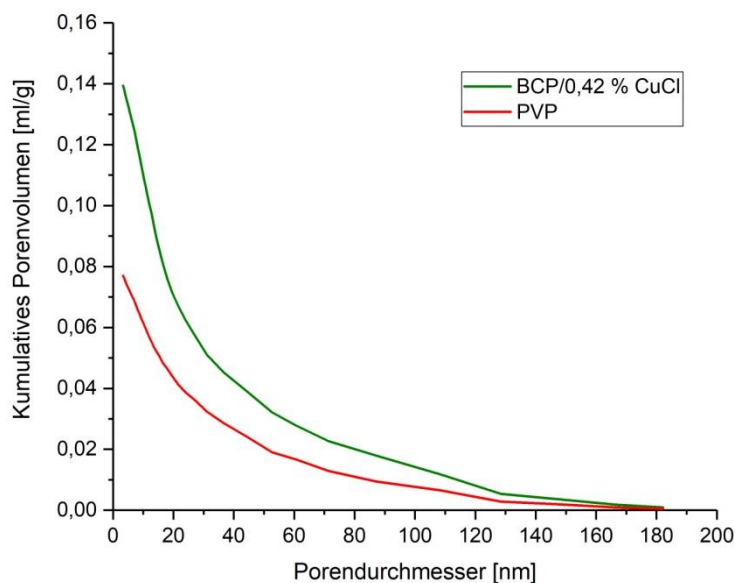


Abbildung 64: Kumulatives Porenvolumen in Abhängigkeit vom Porendurchmesser, basierend auf Gasadsorptions und -desorptionsmessungen.

Um besser erkennen zu können, aus welchen Porengrößenbereichen sich die erhöhte Porosität von Membranen der „BCP/0,42% CuCl“-Reihe vor allem ergibt, wurde die Zunahme des Gesamtporenvolumens pro Datenpunkt (bzw. dem in der

Messung zusammengefasstem Porengrößenbereich) gegen den Porendurchmesser aufgetragen (siehe Abbildung 65).

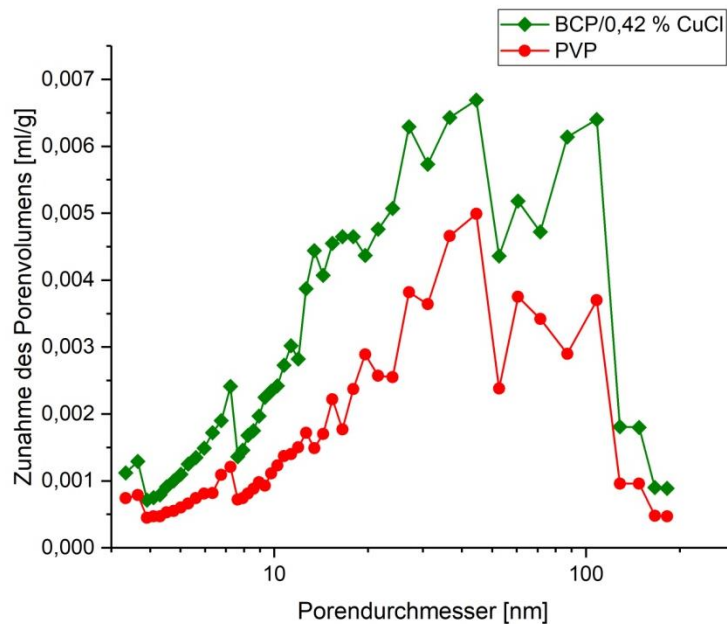


Abbildung 65: Auftragung der Zunahme des Gesamtporenvolumens in jedem Datenpunkt in Abhängigkeit vom Porendurchmesser.

Die prozentuale Verteilung des gemessenen Porenvolumens kann durch die Auftragung des jeweiligen Anteils des Porenvolumens gegen den Porendurchmesser beurteilt werden (siehe Abbildung 66). Es ist gut zu erkennen, dass die Membranen der „BCP/0,42% CuCl“-Reihe im Vergleich zu solchen der „PVP“-Reihe einen niedrigeren Anteil an Poren im Bereich von 25 – 70 nm, aber einen höheren Anteil an Poren im Bereich unter 25 nm aufweisen. Ansonsten wird eine ähnliche Verteilung der Porengrößen erhalten.

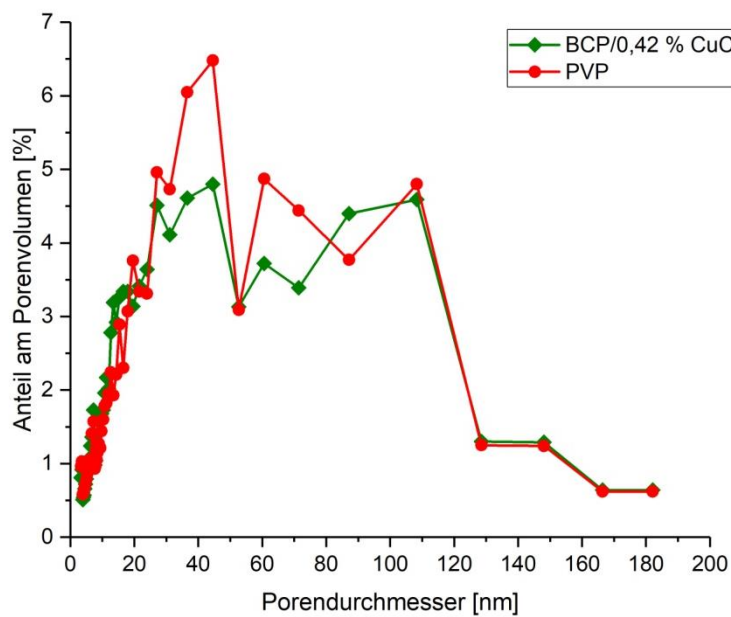


Abbildung 66: Anteil des Porenvolumens in Abhängigkeit vom Porendurchmesser, basierend auf Gasadsorptions und -desorptionsmessungen.

### 5.3.6 Elektronenmikroskopie

Die hergestellten Membranen wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Rasterkraftmikroskopie (AFM) untersucht.

#### 5.3.6.1 Rasterelektronenmikroskopie

Beim Vergleich von Membranen mit Standardadditiv (PVP) und PEO-*b*-PMMA konnten mittels REM keine signifikanten Unterschiede in der Querschnittsstruktur beobachtet werden, siehe Abbildung 67. In beiden Fällen ist die erwartete anisotrope Struktur gut zu erkennen, ebenso wie eine Vielzahl großer Macrovoids im unteren Teil der Membran. Der einzige erkennbare Unterschied ist eine scheinbar lockerere Struktur im Bereich der Macrovoids bei der PEO-*b*-PMMA enthaltenden Membran, die aus miteinander verbundenen, rundlichen Partikeln zu bestehen scheint.

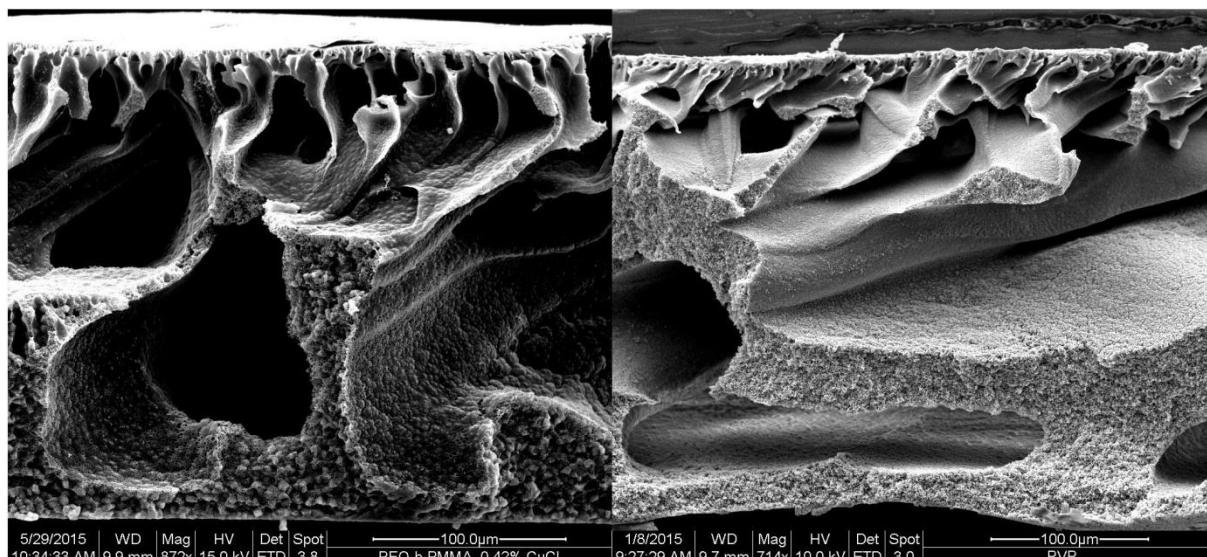


Abbildung 67: REM Aufnahmen des Querschnitts einer Membran mit PEO-*b*-PMMA und 0,42 % CuCl als Additiv (links) und einer unter gleichen Bedingungen hergestellten Membran, die ausschließlich PVP als Additiv enthält (rechts).

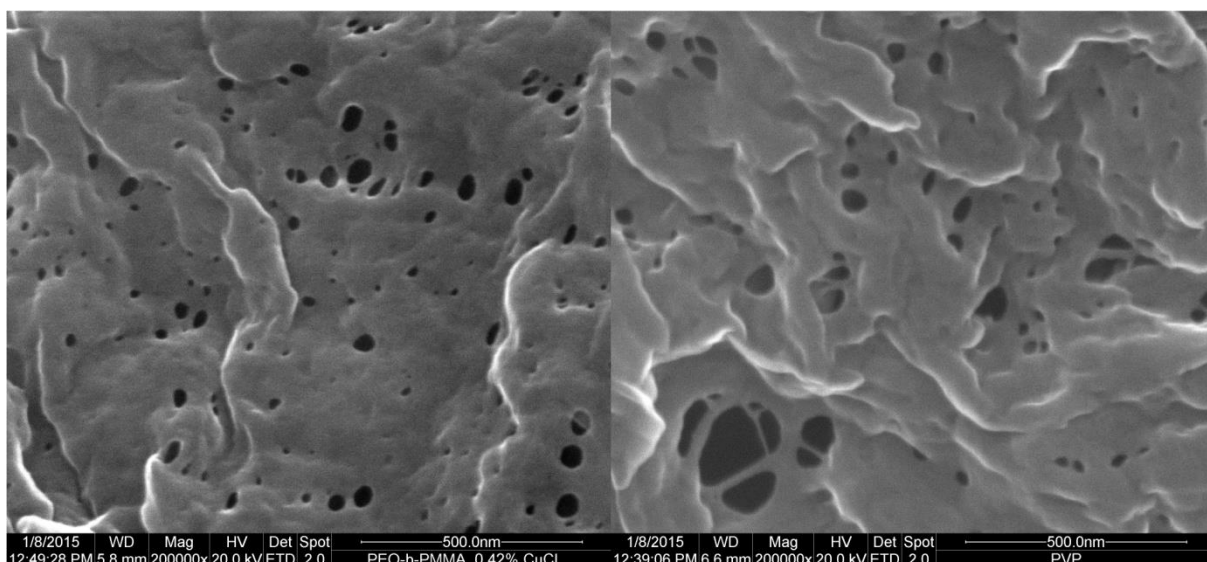


Abbildung 68: REM Aufnahmen von der Oberfläche einer Membran mit PEO-*b*-PMMA und 0,42 % CuCl als Additiv (links) und einer unter gleichen Bedingungen hergestellten Membran, die ausschließlich PVP als Additiv enthält (rechts).

Auch an der Oberfläche der beiden Membranen konnten keine signifikanten Unterschiede beobachtet werden, siehe Abbildung 68. Zwar scheint der Anteil sehr kleiner Poren bei der Membran mit Copolymer höher zu sein, dies war aber aufgrund des etwas geringeren MWCO dieser Membran zu erwarten (siehe Abbildung 51). Zusätzlich muss bei der Betrachtung der Membranoberfläche mittels REM bedacht werden, dass der Durchmesser der an der Oberfläche der Membran sichtbaren Poren nicht notwendigerweise auch für die Trenneigenschaften der Membran relevant sein muss. Es ist ebenfalls möglich,

dass sich die eigentliche selektive Schicht unterhalb der Oberfläche der Membran befindet, so dass eine (scheinbare) Pore in der Oberfläche in der Realität auch nur eine Kavität sein kann, in deren Wänden sich die eigentlichen für die Selektivität verantwortlichen Poren befinden.

Die PEO-*b*-PMMA enthaltende Membran scheint eine glattere Oberfläche als die Membran mit PVP zu haben, was, sofern der betrachtete Bildausschnitt repräsentativ für die Membran war, sich vorteilhaft auf das Foulingverhalten der Membran ausgewirkt haben dürfte. Da mittels REM immer nur ein sehr kleiner Ausschnitt der Membran untersucht werden konnte, kann nicht mit Sicherheit gesagt werden, dass auch der Rest der Membran die beschriebene glattere Struktur aufwies.

#### 5.3.6.2 Rasterkraftmikroskopie

Mittels Rasterkraftmikroskopie wurden Membranen des „PVP“- und des „BCP/0,42% CuCl“-Typs untersucht. Da die Membranen mit Blockcopolymer selbst bei (relativ schonender) Gefriertrocknung deutlich an Permeabilität verloren (siehe Kapitel 5.3.3), wurden Proben dieser Membran zusätzlich ohne vorheriges Trocknen unter Wasser untersucht.

In der Auftragung der gemessenen Höhendaten der trockenen „BCP/0,42% CuCl“-Probe (siehe Abbildung 69 und Abbildung 70) wurden sphärische Erhebungen oder Partikel beobachtet, die in einigen Fällen aus mehreren kleineren Erhebungen/Partikeln zu bestehen schienen. Die Vermessung dieser sphärischen Objekte mittels der Software ImageJ (Wayne Rasband, National Institutes of Health, USA, Version 1.51j8) zeigte einen mittleren Durchmesser von  $24,5 \pm 4,9$  nm ( $n = 45$ ). Da keine der anderen an diesem Tag untersuchten Membranproben dieses Phänomen zeigte, und alle Proben unter denselben Bedingungen vorbereitet wurden, erscheint eine Kontamination mit einem Fremdstoff unwahrscheinlich. Davon abgesehen war eine hohe Anzahl an Vertiefungen zu erkennen, die die Poren der Membran zeigen könnten. Da die zur Messung verwendete Spitze aus geometrischen Gründen nur eine begrenzte Tiefe dieser Vertiefungen abtasten kann, konnte anhand der AFM Daten nicht sicher auf



die Existenz von Poren in der abgebildeten Größe und Anzahl geschlossen werden, obwohl dies natürlich eine wahrscheinliche Interpretation der Daten ist.

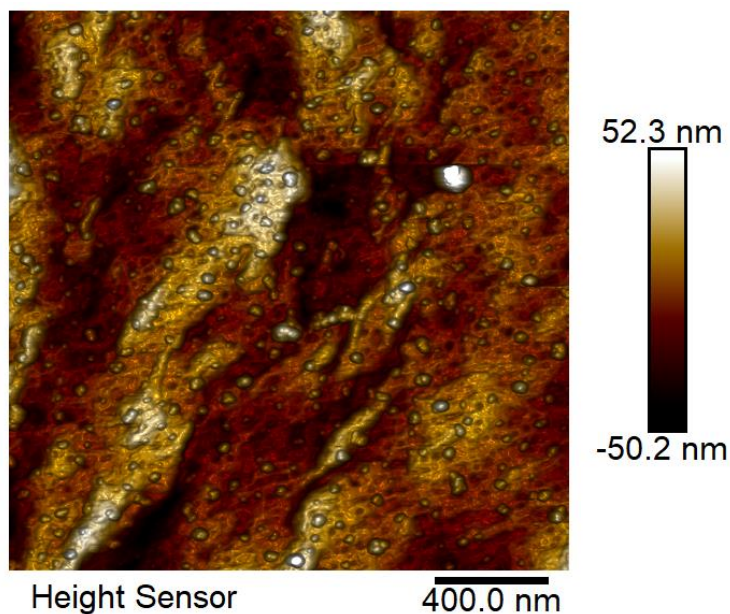


Abbildung 69: AFM Aufnahme einer trockenen Membran mit 1 % PVP, 1 % PEO-*b*-PMMA und 0,42 % CuCl als Additiv („BCP/0,42% CuCl“ wie in 5.3 beschrieben). Dargestellt sind die gemessenen Höhendaten.

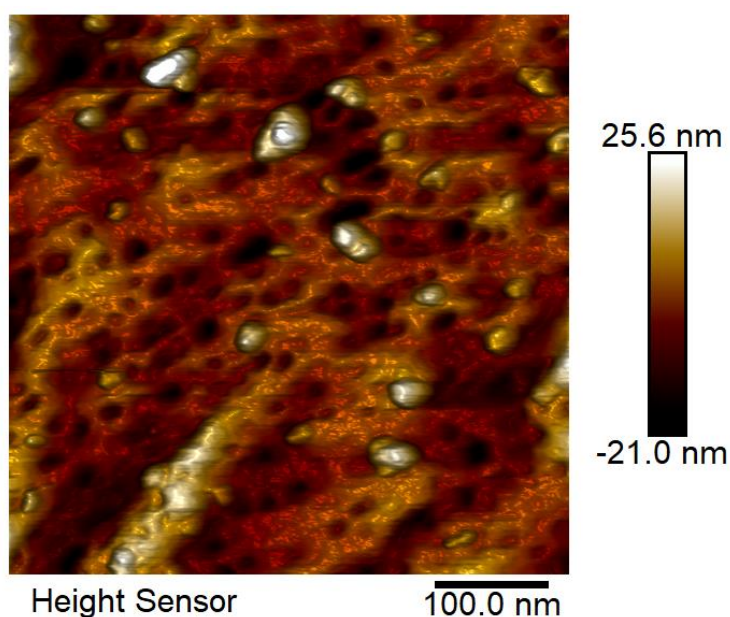
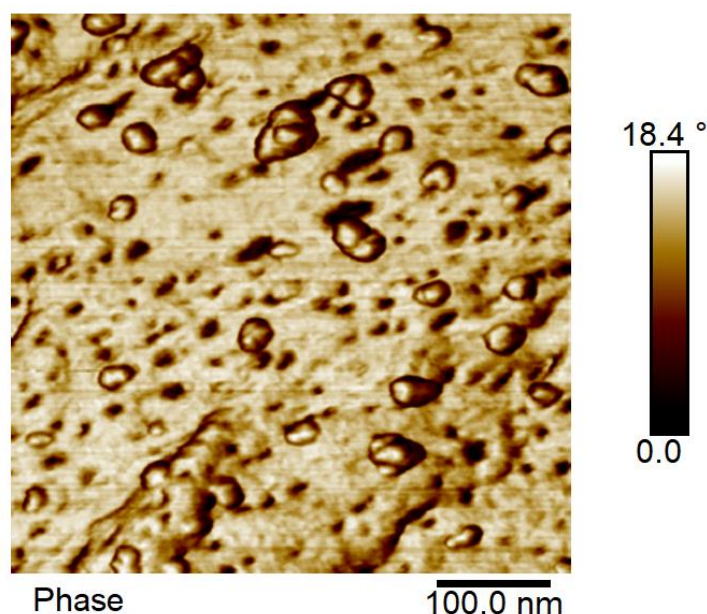


Abbildung 70: AFM Aufnahme einer trockenen Membran mit 1 % PVP, 1 % PEO-*b*-PMMA und 0,42 % CuCl als Additiv („BCP/ 0,42% CuCl“ wie in 5.3 beschrieben). Dargestellt sind die gemessenen Höhendaten.

Wird an Stelle der Höhendaten das Phasensignal aufgetragen, so treten auch hier die sphärischen Objekte stark hervor (siehe Abbildung 71). Interessant ist hierbei, dass nur an den Rändern der Objekte ein anderes Phasensignal erhalten wird. An

den höchsten Stellen der Objekte entspricht die gemessene Phasenverschiebung der, die auch auf dem Großteil der Membranoberfläche gemessen wurde. Dies lässt darauf schließen, dass die Objekte aus demselben (oder einem sehr ähnlichem) Material wie die Membran bestehen. Die Änderung des Phasensignals an den Rändern der Objekte kann durch die abrupte Höhenänderung zu Stande gekommen sein. Da an diesen Stellen Werte von etwa  $0^\circ$  gemessen wurden, also keine Verschiebung zwischen der Phase des Anregungssignals und der tatsächlichen Schwingung des Cantilevers gemessen wurde, fand dort anscheinend keine Interaktion zwischen der AFM-Spitze und der Probenoberfläche statt. Auch die beschriebenen Vertiefungen (siehe Abbildung 70) sind gut zu erkennen, an diesen Stellen geht die Phasenverschiebung ebenfalls auf etwa  $0^\circ$  zurück.



**Abbildung 71:** AFM Aufnahme einer trockenen Membran mit 1 % PVP, 1 % PEO-*b*-PMMA und 0,42 % CuCl als Additiv („BCP/ 0,42% CuCl“ wie in 5.3 beschrieben). Dargestellt ist das Phasensignal.

Bei der Messung von Proben derselben Membran unter Wasser, ohne vorherige Trocknung, wurden die im Trockenen beobachteten sphärischen Objekte nicht mehr detektiert (siehe Abbildung 72). Die beschriebenen Vertiefungen in der Oberfläche sind auch in dieser Messung klar zu erkennen, scheinen allerdings größere Durchmesser zu besitzen, was auf eine Schrumpfung während des Trocknens hinweisen könnte, die auch gut zur beobachteten Reduzierung der Permeabilität passt (siehe Kapitel 5.3.3).

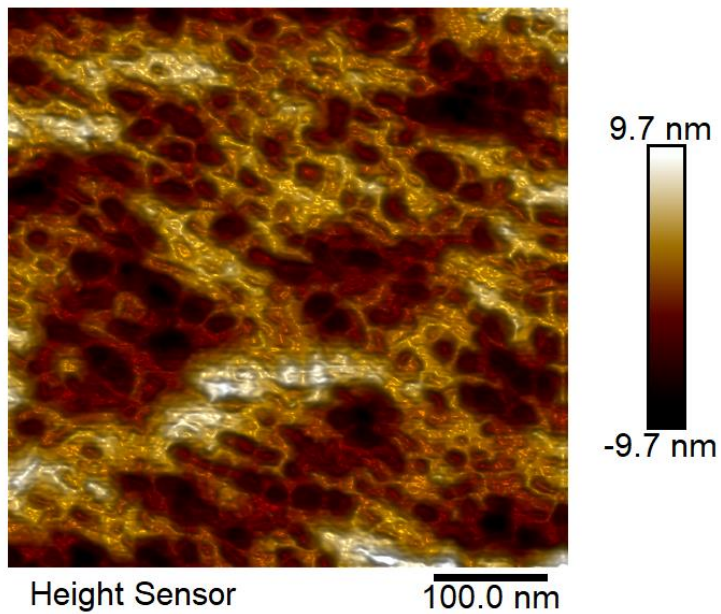


Abbildung 72: AFM Aufnahme einer Membran mit 1 % PVP, 1 % PEO-*b*-PMMA und 0,42 % CuCl als Additiv („BCP/CuCl“ wie in 5.3 beschrieben), unter Wasser gemessen.

Bei der Analyse der „PVP“-Probe (siehe Abbildung 73) wird ein ähnliches Bild wie bei der „BCP/0,42% CuCl“-Probe erhalten, lediglich die sphärischen Objekte werden nicht beobachtet.

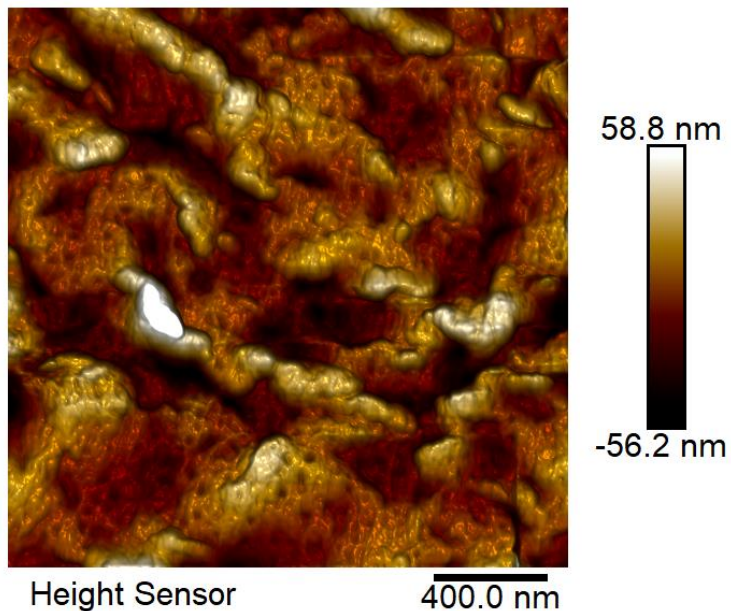


Abbildung 73: AFM Aufnahme einer trockenen Membran mit 1 % PVP als Additiv („PVP“ wie in 5.3 beschrieben)



Bei der Untersuchung der durch die AFM ermittelten Höhenprofile im Querschnitt (siehe Abbildung 74) wurden bei der „PVP“-Probe eher großflächigere Erhebungen festgestellt, während die „BCP/0,42% CuCl“-Probe nur wenige derartig große Erhebungen, dafür aber eine hohe Anzahl an sehr kleinen Spitzen zeigte. Diese kleinen Spitzen wurden größtenteils von den bereits beschriebenen sphärischen Objekten hervorgerufen. Sieht man von diesen Objekten ab, so scheint sich der Eindruck aus den REM-Aufnahmen (siehe Abbildung 68) zu bestätigen, dass die „BCP/0,42% CuCl“-Probe eine glattere Oberfläche aufweist als die „PVP“-Probe.

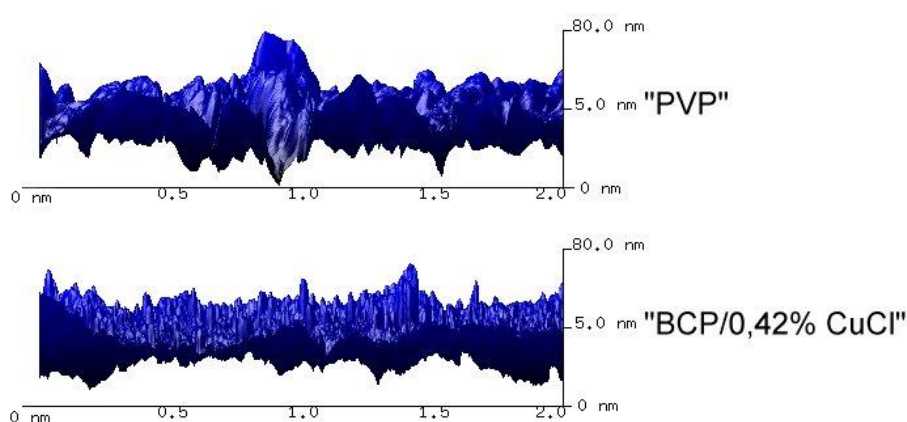


Abbildung 74: Querschnitt durch die mittels AFM ermittelten Höhenprofile der "PVP" und "BCP/0,42% CuCl"-Membranproben (beide im trockenen Zustand gemessen).

## 5.4 Charakterisierung von Membranen und Filmen aus PEO-*b*-PMMA

### 5.4.1 Transmissionselektronenmikroskopie

Bei Untersuchung der TEM Aufnahmen konnten keinerlei geordnete Strukturen gefunden werden. Die Proben wurden teilweise bereits nach sehr kurzer Zeit sichtlich durch den Elektronenstrahl beeinträchtigt, so dass schwer abzuschätzen ist, ob die Proben zum Zeitpunkt der Aufnahme des Bildes noch im ursprünglichen Zustand waren, oder nicht. In einigen Teilen der Proben wurden deutlich abgegrenzte, hellere Stellen beobachtet (siehe Abbildung 76). Diese könnten darauf hindeuten, dass das Anfärben des PEO-Blocks zumindest zum Teil

erfolgreich war. Auch in diesen Bereichen der Proben konnten jedoch keine geordneten Strukturen gefunden werden.

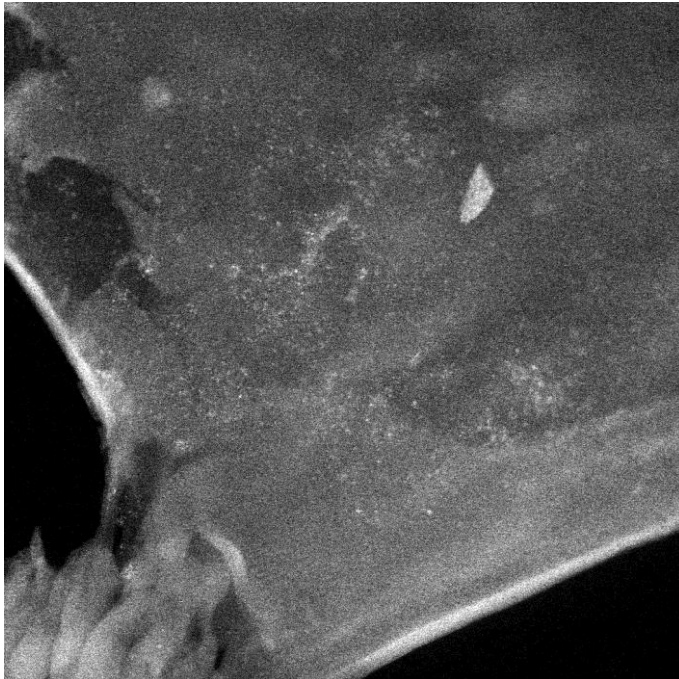


Abbildung 75: Beispiel einer TEM-Aufnahme mit 20.000-facher Vergrößerung (Bildgröße: 6\*6  $\mu\text{m}$ ). Der Copolymerfilm, aus dem diese Probe entnommen wurde, wurde aus einer Gießlösung hergestellt, die 25 % PEO<sub>5k</sub>-b-PMMA<sub>26k</sub> in einem Lösemittelgemisch von 50 % THF und 50 % Ethanol enthielt (Lösung Nummer 5 in Tabelle 5)

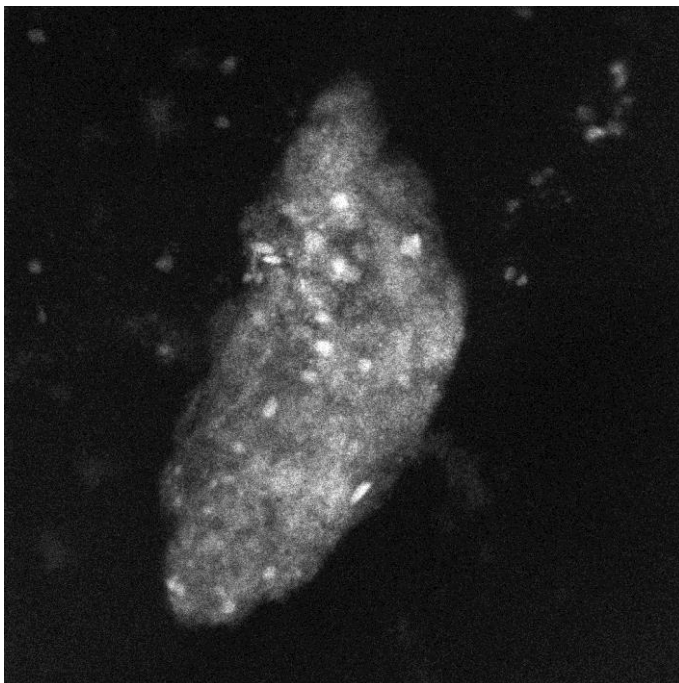


Abbildung 76: Beispiel einer TEM-Aufnahme mit 200.000-facher Vergrößerung (Bildgröße: 600\*600 nm). Es wurde derselbe Copolymerfilm verwendet wie in Abbildung 75.

#### 5.4.2 Rasterkraftmikroskopie

Die durch Spin-Coating auf PET Membranen hergestellten Kompositmembranen (siehe 4.2.2) wurden mittels Rasterkraftmikroskopie untersucht. Bei Proben, deren Gießlösung neben PEO-*b*-PMMA auch CuCl enthielt, wurde eine relativ geordnete Porenstruktur mit Porendurchmessern von  $11 \pm 2$  nm gefunden (siehe Abbildung 77). Bei Proben, die kein Salz enthielten, wurde eine deutlich ungeordnetere Porenstruktur gefunden (siehe Abbildung 78).

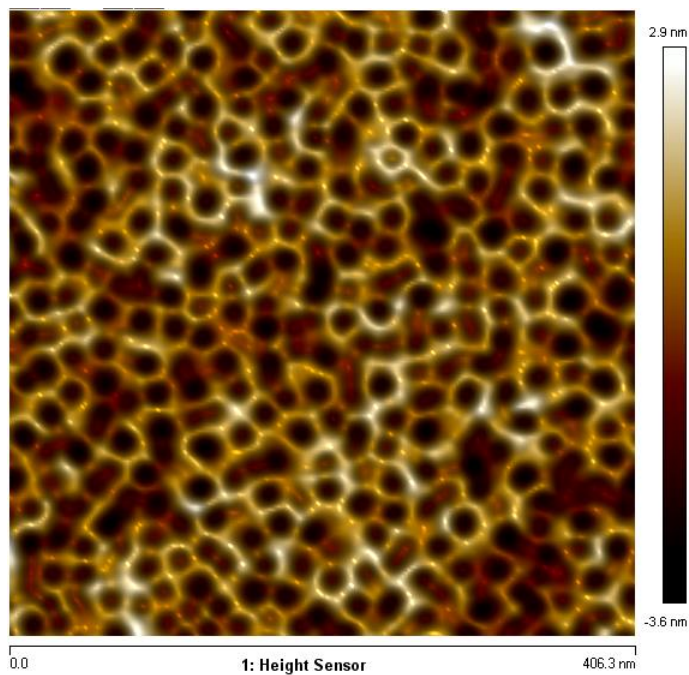


Abbildung 77: Rasterkraftmikroskopiebild der Oberfläche einer Kompositmembran, deren Gießlösung CuCl enthielt. Zusammensetzung der Gießlösung: 20 % PEO<sub>5k</sub>-*b*-PMMA<sub>50k</sub>, 3 % CuCl, 77 % THF.

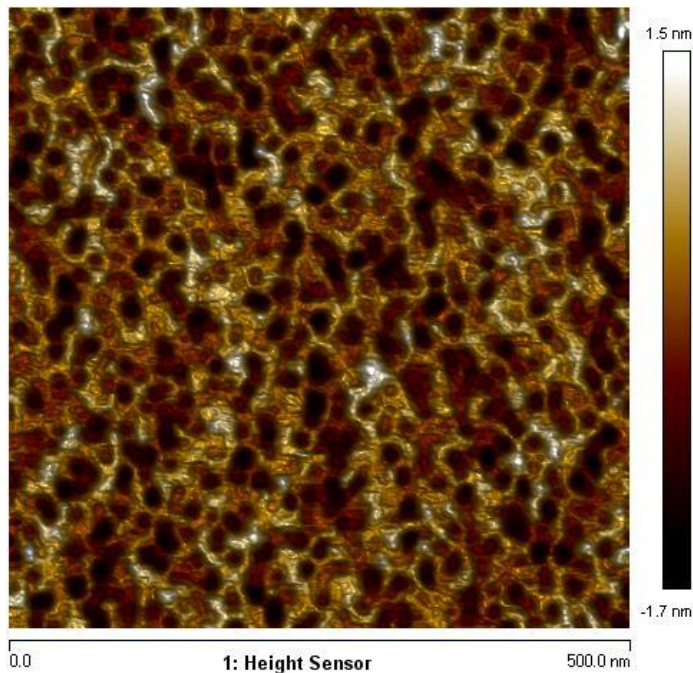


Abbildung 78: Rasterkraftmikroskopiebild der Oberfläche einer Kompositmembran, deren Gießlösung kein Salz enthielt. Zusammensetzung der Gießlösung: 20 % PEO<sub>5k</sub>-*b*-PMMA<sub>50k</sub>, 80 % THF.

### 5.4.3 Permeabilität und Rückhalt

#### 5.4.3.1 Per Spin-Coating hergestellte Copolymer-Kompositmembranen

Verschiedene per Spin-Coating auf PET-Trägermembranen hergestellte Copolymer-Kompositmembranen wurden auf ihre Filtrationsleistung hin untersucht. Die in Kapitel 5.4.2 beschriebenen Membranproben, die an der Oberfläche eine vielversprechende, gleichmäßige Porenstruktur zeigten (siehe Abbildung 77), besaßen nahezu keine Permeabilität. Es wurde vermutet, dass die Copolymerlösung während des Spin-Coating Prozesses in die relativ großen Poren der Trägermembran ( $d \sim 0,4 \mu\text{m}$ ) eingedrungen ist, und diese verstopft hat. In darauffolgenden Experimenten wurde daher versucht, die Poren der Trägermembran vor dem Beschichtungsvorgang mit Lösemittel (THF, NMP) bzw. Nichtlösemittel (Wasser, 10 % PVP in Wasser, Glycerol) zu füllen. Diese Versuche brachten keine Verbesserung. Die Versuche, per Spin-Coating eine funktionsfähige Copolymer-Kompositmembran zu erhalten, wurden in einer Vertiefungsarbeit weiter fortgeführt, kamen jedoch zu keinem positiven Ergebnis.



#### 5.4.3.2 Per NIPS hergestellte Copolymermembranen

Die per NIPS hergestellten Copolymermembranen (siehe Kapitel 4.2.1) zeigten insgesamt eine sehr geringe mechanische Stabilität, was vermutlich auf die geringe Molmasse des verwendeten Copolymers ( $\text{PEO}_{5k}\text{-}b\text{-PMMA}_{26k}$ ) und das Fehlen eines Trägers (wie zum Beispiel der zuvor verwendeten PET Membran, Vliesmaterial oder ähnliches) zurückzuführen war.

Bei der Verwendung von 1,4-Dioxan als Lösemittel konnten keine stabilen Lösungen erhalten werden, weshalb diese Ansätze verworfen wurden. Aus Gießlösungen mit DMSO als Lösemittel konnten Membranen hergestellt werden, diese waren jedoch zu zerbrechlich für Filtrationsexperimente. Die aus Gießlösungen mit DMAc und DMF als Lösemittel hergestellten Membranen zeigten eine geringe, aber für Filtrationsexperimente ausreichende mechanische Stabilität.

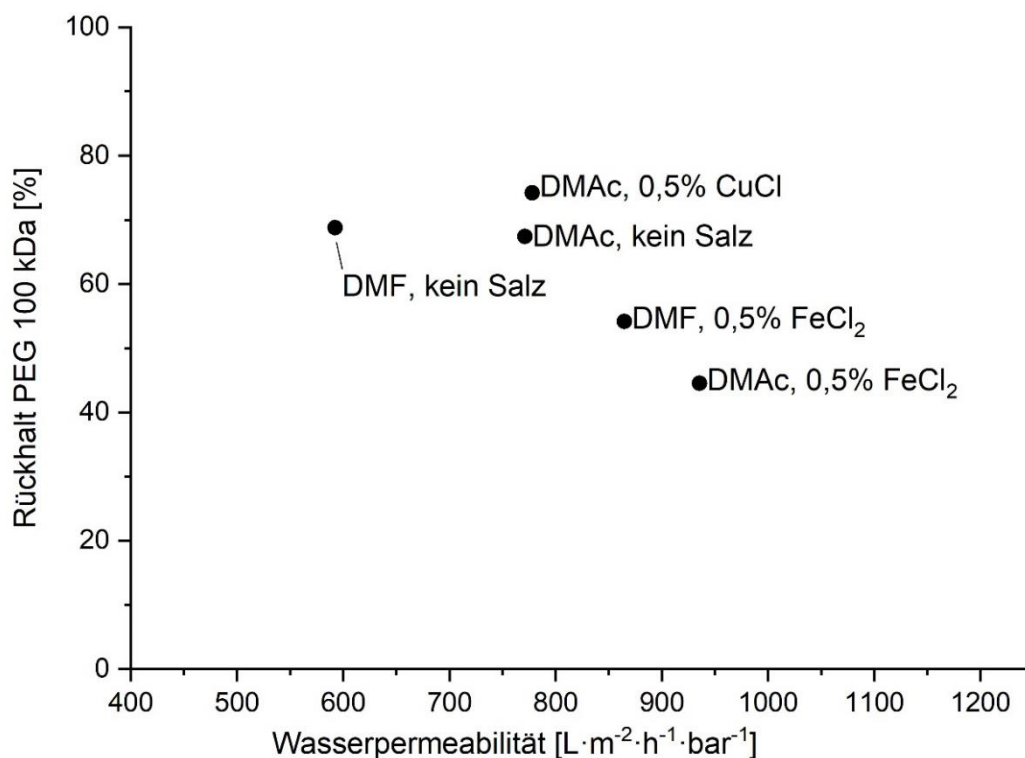


Abbildung 79: Rückhalt für PEG 100 kDa und Wasserpermeabilität von Membranen, die per NIPS aus  $\text{PEO-}b\text{-PMMA}$  hergestellt wurden.

Wie auch bei den PVDF Membranen, in denen  $\text{PEO-}b\text{-PMMA}$  als Additiv eingesetzt wurde, können bei den Membranen auf Copolymerbasis Permeabilität und Rückhalt bzw. MWCO durch die Zugabe von Salzen variiert werden (siehe

Abbildung 79 und Abbildung 80). Im Vergleich zu den genannten PVDF Membranen wird insgesamt eine geringere Filtrationsleistung erreicht, wie in Abbildung 80 zu erkennen ist. Die Copolymermembranen erreichen Werte, die in etwa denen von kommerziellen Membranen entsprechen.

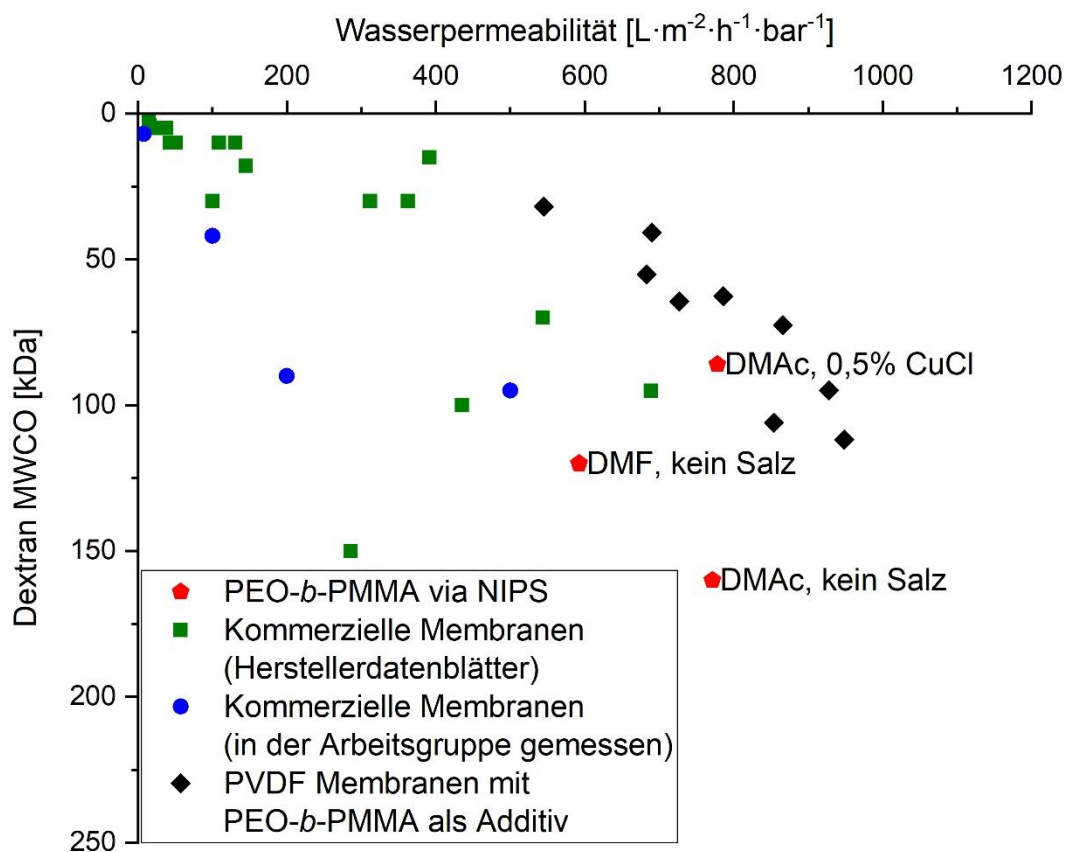


Abbildung 80: Vergleich des MWCO und der Wasserpermeabilität von Membranen, die aus PEO-*b*-PMMA mittels NIPS hergestellt wurden mit kommerziellen Membranen und ebenfalls für diese Arbeit hergestellten Membranen aus PVDF, in denen PEO-*b*-PMMA als Additiv eingesetzt wurde.

Durch die geringe Stabilität konnten die Copolymermembranen nicht in den Cross-flow Filtrationszellen eingesetzt werden, weshalb längere Filtrationsexperimente und auch die mit den PVDF Membranen durchgeführten Foulingexperimente (siehe Kapitel 4.3.7.2) nicht durchgeführt werden konnten.

Aus diesem Grund wurde das eingesetzte Copolymer (PEO<sub>5k</sub>-*b*-PMMA<sub>26k</sub>) gegen eines mit nahezu identischem Blockverhältnis, aber vierfacher Molmasse ausgetauscht (PEO<sub>20k</sub>-*b*-PMMA<sub>108k</sub>). Aus diesem Copolymer wurden unter denselben Bedingungen wie zuvor Membranen hergestellt. Die dabei erhaltenen Copolymermembranen wiesen im feuchten Zustand eine zufriedenstellende

mechanische Stabilität auf, die der von trägerlosen PVDF Membranen ähnelte. Direkt an der Luft getrocknet wurden die Membranen extrem brüchig und konnten durch die Zugabe von Wasser nicht wiederbenetzt werden. Bei der Zugabe von Salzen zur Gießlösung wurde diese instabil, das Copolymer fiel innerhalb weniger Stunden aus.

In Filtrationsexperimenten (ohne vorherige Trocknung) zeigten die Copolymermembranen eine extrem geringe Permeabilität.

## 6. Diskussion der Ergebnisse

### 6.1 Synthese von PEO-*b*-PMMA

Die Synthese wurde bei mehreren Temperaturen (25 °C, 60 °C und 80 °C) durchgeführt. Obwohl eine Reaktionstemperatur von 80 °C theoretisch einen vollständigen Umsatz innerhalb von 10 bis 15 Stunden ermöglicht hätte, wurden aus praktischen Gründen eine Reaktionstemperatur von 60 °C und damit eine Reaktionszeit von 24 Stunden gewählt (vgl. Abbildung 27). So konnte die Synthese morgens vorbereitet, gegen 10 Uhr gestartet und den Tag über überwacht werden. Am nächsten Morgen wurde die zur Abtrennung des Kupferkomplexes benötigte Säule gepackt und die Reaktion nach 24 Stunden Reaktionszeit beendet. Trotz der Größe der meisten Ansätze reichte die verbleibende Zeit des zweiten Synthesetages üblicherweise für das Einengen und Ausfällen der Copolymerlösung aus, so dass die Synthese, abgesehen vom Trocknen des hergestellten Copolymers, innerhalb von zwei Tagen durchgeführt werden konnte.

Basierend auf verschiedenen Literaturangaben wurde eine eigene, optimierte Synthesevorschrift erarbeitet, mit der PEO-*b*-PMMA (bei der anfangs verwendeten Ansatzgröße von 30 – 50 g) in Ausbeuten von 70 - 80 % und mit niedrigen Polydispersitätsindices (typischerweise PDI = 1,2 - 1,3) hergestellt werden konnte. In späteren Synthesen in größerem Maßstab (Ansatzgröße bis zu 300 g) konnte der PDI zwar beibehalten werden, die Ausbeute sank jedoch auf ca. 65 % (siehe 4.1 und 5.1). Der Grund hierfür konnte nicht endgültig geklärt werden; vermutet wurde eine unzureichende Entfernung von Sauerstoff aus der Apparatur oder den Edukten, da diese durch das notwendige hohe Volumen im Vergleich zu früheren,

kleineren Ansätzen deutlich erschwert wurde. Dennoch konnte gezeigt werden, dass die Synthese von PEO-*b*-PMMA unter den in dieser Arbeit optimierten Bedingungen auch in größeren Mengen möglich ist, was eine Voraussetzung für die industrielle Herstellung der entwickelten Membranen ist.

Während der Synthese wurde ein Problem festgestellt, welches sich auf einen unzureichenden Umsatz in der Synthese des Makroinitiators zurückführen ließ (siehe Kapitel 5.1.2). Mittels Leitfähigkeitstitation (siehe Kapitel 5.1.3) konnte ermittelt werden, welcher Anteil des Makroinitiators für die Synthese zur Verfügung stand. Wenn der Anteil an „aktivem“ Makroinitiator in die Berechnung der für die ATRP nötigen Eduktmengen einbezogen wird, kann auch nicht vollständig reaktiver Makroinitiator für die Synthese verwendet werden. Hierbei ist jedoch je nach Anteil des unreaktiven Teils eine Aufreinigung nach der Synthese notwendig, wie sie in Kapitel 5.1.2 beschrieben wird. Für eine Makroinitiatorsynthese mit möglichst hohem Umsatz hat es sich als notwendig erwiesen, das verwendete 2-Bromisobutyrobromid etwa 6 Monate nach der ersten Verwendung eines Gebindes zu ersetzen und allgemein in hohem Überschuss einzusetzen. Trotz dieser Maßnahmen konnte, wie in Kapitel 5.1.3 beschrieben, in anschließenden Leitfähigkeitstitationen nur 78 % des erwarteten Bromgehaltes nachgewiesen werden. Dies deutet entweder auf nicht erkannte weitere Probleme in der Makroinitiatorsynthese, oder auf eine Unzulänglichkeit in der Analysemethode hin.

## 6.2 Untersuchung von PEO-*b*-PMMA Lösungen

### 6.2.1 Existenz und Aufbau von Copolymermizellen in den untersuchten Lösungen

Die mittels DLS erhaltenen Ergebnisse zeigen, dass durch die Zugabe bestimmter Metallsalze zu PEO-*b*-PMMA Lösungen in NMP reproduzierbar Partikel erzeugt werden können, sofern Wasser in der Lösung vorhanden ist. Liegt kein Wasser in der Probe vor, so werden Partikelgrößen von ca. 1 nm gemessen, egal welche Art von Metallsalz der Probe zugefügt wurde (siehe Abbildung 35, „CuCl ohne Wasser“), was dem Verhalten ohne Zugabe von Salz entspricht.

Dieses Verhalten wird durch die Hypothese erklärt, dass einige Metallionen selektiv PEO-Metall Komplexe ausbilden können, und diese Komplexe eine



zusätzliche Triebkraft für die Bildung von Copolymermizellen bieten, bei denen PEO den Kern und PMMA die Korona ausmacht.

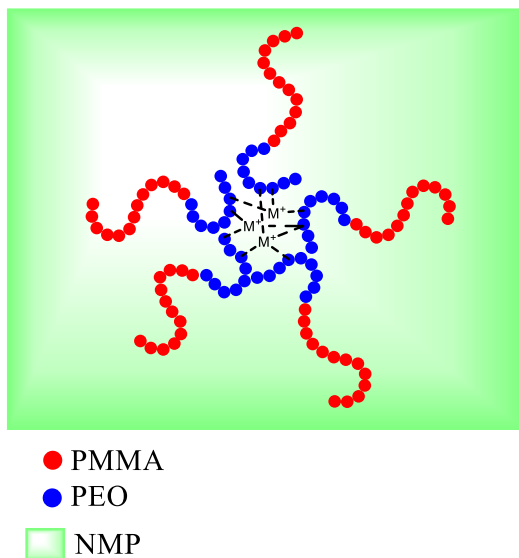


Abbildung 81: Schematische Darstellung einer PEO-*b*-PMMA Mizelle, die sich aufgrund der zusätzlichen Triebkraft von verbrückenden PEO-Metall Komplexen gebildet hat. Die genaue Art und Anordnung der Komplexe ist nicht bekannt, die Darstellung dient nur zur Illustration der Hypothese.

Das hierfür eine zusätzliche Triebkraft notwendig ist lässt sich, neben den DLS Ergebnissen für Lösungen ohne Salz, auch mit den Beobachtungen von Edelmann et al. [31] belegen. Die Autoren zeigten in der zitierten Veröffentlichung, dass PEO-*b*-PMMA über ein breites Feld an Blockverhältnissen (auch einem, dass dem in dieser Arbeit verwendeten sehr nahekommt) in nicht-selektiven Lösemitteln keine Mizellen bildet. Ohne eine zusätzliche Triebkraft wäre es demnach nicht zur Bildung der mittels DLS nachgewiesenen Partikeln gekommen, da es sich bei NMP für das Copolymer um ein nicht-selektives Lösemittel handelt.

Dass es sich bei NMP um ein nicht-selektives Lösemittel für das Copolymer handelt, kann an den „Relative Energy Difference“ (RED) Werten abgelesen werden, die über die Hansen Löslichkeitsparameter (HSP) von Lösemittel und Homopolymer berechnet werden können [83]. Die RED Werte für PEO und PMMA in NMP sowie Chloroform (was als Lösemittel in den  $^1\text{H}$ -NMR Experimenten verwendet wurde) sind in Tabelle 15 aufgeführt. Werte unterhalb von 1 zeigen hierbei ein Lösemittel, Werte oberhalb von 1 ein Nichtlösemittel an. Obwohl in NMP für beide Blöcke niedrigere Werte erhalten werden als in Chloroform (weshalb NMP insgesamt das besser Lösemittel ist), ist keines der beiden

Lösemittel für einen der Blöcke deutlich selektiv, da die Werte untereinander jeweils nur geringfügig voneinander abweichen.

Zusätzlich sind auch die für Wasser berechneten Werte aufgeführt. Da die Werte für beide Blöcke jedoch höher als 1 sind, müsste auch PEO -den theoretischen Werten nach- in Wasser unlöslich sein. Dies widerspricht selbstverständlich der praktischen Erfahrung und zeigt eine bekannte Limitierung der HSP-Theorie bei der Berechnung der Lösemittleigenschaften von Wasser auf, die auch durch Abbott et al. [43] beschrieben wurde. Dennoch kann an dem geringeren Wert für PEO abgelesen werden, dass sich Wasser bevorzugt in der Nähe des PEO Blocks aufhalten wird. Zusammen mit der Erkenntnis, dass in den DLS Experimenten nur dann Partikel gefunden werden konnten, wenn zumindest geringe Mengen Wasser hinzugegeben wurden, erweitert dies die ursprüngliche Hypothese von PEO-Metallkomplex-Kern, PMMA-Korona Mizellen auf Mizellen mit einem PEO-Metallkomplex/Wasser-Kern.

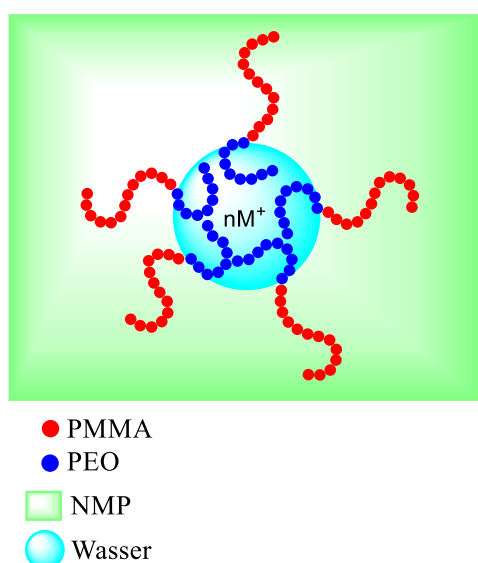


Abbildung 82: Schematische Darstellung einer PEO-*b*-PMMA Mizelle, die sich aufgrund der zusätzlichen Triebkraft von verbrückenden PEO-Metall Komplexen und der Anwesenheit von Wasser gebildet hat

Tabelle 15: RED Werte für PEO und PMMA in NMP, Chloroform und Wasser, berechnet mit HSPiP Version 5.0.0.5. Werte unter 1 weisen ein Lösemittel, Werte über 1 ein Nicht-Lösemittel aus.

	N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP)	Chloroform	Wasser
PEO	0,47	0,89	1,29
PMMA	0,38	0,95	1,44

Die Tatsache, dass einige Salze laut den DLS Experimenten (siehe 5.2.2.1) nicht in der Lage waren, Partikel zu erzeugen, bedeutet im Umkehrschluss, dass die enthaltenen Metallionen entweder keinen Komplex mit dem PEO Block ausbilden, oder nicht selektiv für den PEO Block sind, also auch einen Komplex mit dem PMMA Block ausbilden. In beiden Fällen würde die zusätzliche Triebkraft für die Bildung von Mizellen fehlen.

Um beide Fälle voneinander unterscheiden zu können, und weitere Belege für die zugrundeliegende Hypothese zu finden, wurden  $^1\text{H}$ -NMR Experimente durchgeführt (siehe 5.2.3). Diese zeigten signifikante Veränderungen der jeweils deutlichsten Peaks des Copolymers in Abhängigkeit vom eingesetzten Salz und seiner Konzentration.

Interessanterweise war bei den  $^1\text{H}$ -NMR Experimenten keine Zugabe von Wasser nötig, um Anzeichen für die Bildung von Mizellen zu erhalten (siehe Abbildung 46 in Kapitel 5.2.3). Dies könnte auf die allgemein schlechteren Lösemitteleigenschaften des für diese Experimente eingesetzten Chloroforms (siehe Tabelle 15) im Vergleich zu NMP zurückzuführen sein. So war in NMP möglicherweise die Zugabe geringer Mengen Wasser eine weitere (nötige) Triebkraft für die Bildung von Mizellen, zusätzlich zum Beitrag des Salzes. Da durch die Zugabe eines solchen, stark für PEO selektiven Lösemittels die Lösemittelqualität für PMMA abnehmen muss, würde man allerdings erwarten, dass bei der Bildung von Mizellen das nun weniger lösliche PMMA den Kern bildet. Laut den  $^1\text{H}$ -NMR Daten ist jedoch das Gegenteil der Fall, der Peak des PEO wurde tieffeldverschoben, was auf die Bildung des Komplexes hindeutet; und er wurde verbreitert, was auf eine Anordnung im Kern der Mizelle hindeutet, da dort die Mobilität der Protonen eingeschränkt ist [31].

Dies alles spricht für die Bildung von Mizellen, in deren PEO Kern das in der Lösung enthaltene Wasser „verpackt“ ist. Da nur 5 % Wasser hinzugegeben wurden, konnte das System so dem Zwang der sich ansonsten verschlechternden Lösemittelqualität ausweichen.

Weiter unterstützt wird dies auch durch die Ergebnisse der Rheologie, mit der Copolymerlösungen in NMP mit und ohne Salze und Wasser untersucht wurden (siehe Abbildung 31 in Kapitel 5.2.1). Nach Zugabe von Salz zur Copolymerlösung

wurde eine höhere Viskosität gemessen, die auf Grundlage der anderen Experimente als ein Effekt der Komplexbildung interpretiert wurde. Ein Metallkation kann einerseits intramolekular mit mehreren PEO Wiederholungseinheiten (oder genauer dem enthaltenen Sauerstoff) einen Komplex eingegangen sein, was zum Verknäulen der Polymerkette und damit zu einer höheren Viskosität geführt haben könnte. Andererseits kann es auch zur intermolekularen Verbrückung, also einem Fall, indem ein Metallkation Komplexe mit Wiederholungseinheiten mehrerer benachbarter Polymerketten bildet, gekommen sein. In Abbildung 32 ist ersichtlich, dass die Konzentration des Metallsalzes (in Abwesenheit von Wasser) keinen signifikanten Einfluss auf die Viskosität zu haben scheint. Dies könnte darauf hindeuten, dass die gemessene Viskositätssteigerung besonders auf intermolekularer Verbrückung basiert, da hier der limitierende Faktor sehr wahrscheinlich die Anzahl der für eine Verbrückung erreichbaren Polymerketten ist. Diese Anzahl wäre sowohl sterisch als auch über die Reichweite des Komplexes limitiert, so dass zusätzliche Metallkationen nicht zwangsläufig zu einer Steigerung der Anzahl an Verbrückungen, und damit der Viskosität, führen würden.

Bei Zugabe von Wasser wurde sowohl bei CuCl-haltigen als auch bei FeCl<sub>2</sub>-haltigen Copolymerlösungen eine weitere Steigerung der Viskosität beobachtet (Vgl. Abbildung 31 und Abbildung 32 in Kapitel 5.2.1). Diese ging deutlich über das Ausmaß hinaus, welches durch reine Addition der Effekte von Salz und Wasser auf die Viskosität erwartet worden wäre. Dies wird als Zeichen für die Bildung von Mizellen gesehen und unterstützt die Befunde aus DLS und <sup>1</sup>H-NMR Experimenten. Interessant ist hier jedoch, dass das Verhalten bei höheren Schergeschwindigkeiten von der Art des eingesetzten Salzes abzuhängen scheint. Experimentell wurde nur bei CuCl-haltigen Copolymerlösungen eine Scherverdünnung beobachtet, während die FeCl<sub>2</sub>-haltige Lösung eine nahezu konstante Viskosität unabhängig von der Schergeschwindigkeit aufwies. Einen Hinweis auf eine mögliche Erklärung liefern die DLS Ergebnisse, in denen bei Verwendung von CuCl sehr große Partikel (> 1 µm) gemessen wurden, während bei FeCl<sub>2</sub> Partikelgrößen um 30 nm gemessen wurden. Letzterer Wert passt gut in den Erwartungsbereich für Copolymermizellen, während der bei CuCl gemessene Wert eher durch Agglomerate aus solchen Mizellen erklärt werden kann. Vor der

DLS Messung wurden die Proben zur Entfernung von Fremdkörpern durch einen Spritzenfilter mit einer Porengröße von 0,5 µm filtriert, so dass es sich bei den im Anschluss gemessenen Werten nicht um solide Partikel gehandelt haben kann. Agglomerate hingegen könnten sich durch die Scherkräfte aufgelöst, und direkt im Anschluss erneut gebildet haben.

Ähnliches könnte auch während der Messung der Viskosität der CuCl-haltigen Copolymerlösung geschehen sein. Hier wurde eine deutliche Scherverdünnung beobachtet, die dadurch zu erklären wäre, dass durch die herrschenden Scherkräfte die zuvor vorliegenden Agglomerate zerkleinert wurden, wodurch die Viskosität sank.

Es konnte jedoch nicht geklärt werden, warum bei der Verwendung von CuCl offenbar Agglomerate auftreten, bei der Verwendung von anderen Salzen, wie z.B. FeCl<sub>2</sub> jedoch nicht. Die Gründe hierfür sind wahrscheinlich in der Natur der Komplexe zu suchen, die die jeweiligen Metallkationen ausbilden können. Insbesondere dürften hier die Anzahl möglicher Liganden und die Stabilität des Komplexes selbst eine Rolle spielen.

In der Literatur wurden schon häufiger Komplexe zwischen Metallionen und PMMA oder PEO beschrieben. Beispiele hierfür sind der Komplex zwischen PMMA und LiClO<sub>4</sub>, der von Kuo et al. [84] im Kontext von Polymerelektrolyten untersucht wurde, oder die Komplexe zwischen PEO und LiCl, FeCl<sub>3</sub>, CuCl<sub>2</sub> und LiClO<sub>4</sub>, die durch Huang et al. [85] beschrieben wurden.

Leider konnten zu PEO Komplexen mit den in dieser Arbeit hauptsächlich verwendeten Kationen (Cu<sup>+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>) keine relevanten Literaturdaten gefunden werden, so dass nicht geklärt werden konnte, welche Art von Komplex genau vorlag oder wie die Bildung von Mizellen im Detail abgelaufen ist.

#### 6.2.2 Einflüsse auf die per DLS gemessene Partikelgröße

Neben der Suche nach Belegen für die Existenz von Copolytermizellen und deren Aufbau wurde die DLS auch verwendet, um die Abhängigkeit der gemessenen Partikelgröße von verschiedenen Einflussparametern zu untersuchen. Im folgendem soll daher näher auf die in den Kapiteln 5.2.2.1 bis 5.2.2.4 dargestellten Ergebnisse eingegangen werden.

#### 6.2.2.1 Mögliche Störfaktoren in DLS-Messungen

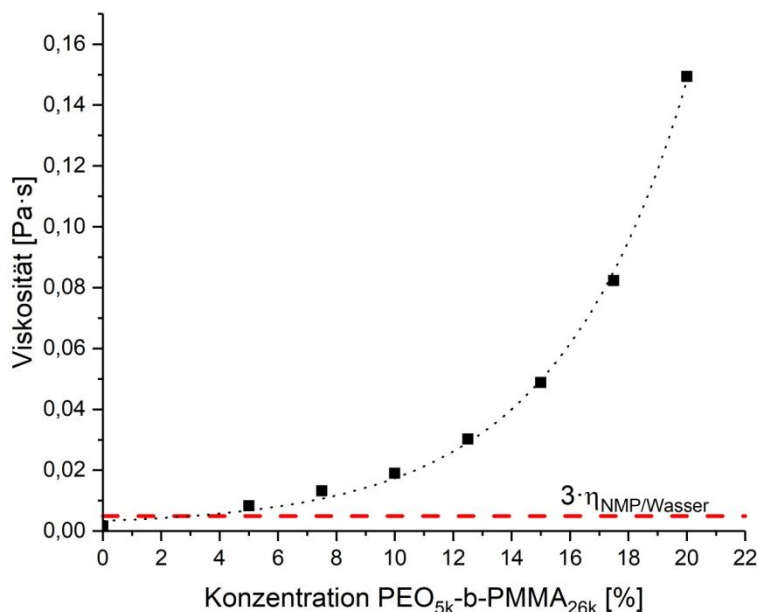
Die dynamische Lichtstreuung basiert auf der Brownschen Bewegung als Grundlage zur Bestimmung der Teilchengröße in der Probe. Aus den gemessenen Fluktuationen des gestreuten Lichtes wird die Diffusionskonstante der streuenden Partikel errechnet, aus der (unter Annahme kugelförmiger Partikel) der entsprechenden Partikeldurchmesser errechnet werden. Diese Technik kann allerdings nur funktionieren, solange die Brownsche Bewegung das einzige ist, was die Bewegung der Partikel beeinflusst. Sedimentation oder thermische Konvektion beeinflussen das Messergebnis, ebenso die Interaktion zwischen Partikeln. Während sichergestellt wurde, dass die Temperatur der Probe ausreichend konstant war, kann nicht ausgeschlossen werden, dass bei einigen Proben eine langsame Sedimentation stattgefunden hat. Insbesondere bei CuCl<sub>2</sub>-enthaltenden Proben fiel einige Tage nach der Messung die Bildung eines Bodensatzes auf. Da die Sedimentation aber erst nach einiger Zeit beobachtet wurde, könnte sie auch eine Folge der Agglomeration von Partikeln gewesen sein, die zum Zeitpunkt der Messung noch nicht die zur Sedimentation notwendige Größe besaßen. Da alle Proben direkt vor der Messung durch Spritzenfilter (0,45 µm, PTFE oder Glasfaser) filtriert wurden, kann angenommen werden, dass der Einfluss sedimentierender Partikel gering gewesen sein dürfte.

#### 6.2.2.2 Copolymerkonzentration und Viskosität der Probe

Ein im vorigen Kapitel angesprochener Störfaktor, der sich in den durchgeführten DLS Experimenten als problematisch erwiesen hat, war die Interaktion zwischen den Partikeln.

In der vom Hersteller ParticleMetrix herausgegebenen Broschüre zum Messgerät und auf der Homepage des Herstellers [86] wird zwar angegeben, dass Stoffkonzentrationen bis zu 40 Vol % möglich seien, weshalb die beschriebenen Experimente überhaupt in dieser Form durchgeführt wurden; in einem späteren Teil der Website wird jedoch darauf hingewiesen, dass „Die Viskosität der Dispersion [...] in den meisten Fällen nicht viel höher [...] als 2 bis 3 mal die Viskosität des Mediums“ [86] betragen sollte. Wie in Abbildung 83 zu erkennen ist,

wird dieser Richtwert bereits bei einer Copolymerkonzentration von ca. 2,5 % überschritten.



**Abbildung 83:** Viskosität von PEO<sub>5k</sub>-b-PMMA<sub>26k</sub> Lösungen in NMP, wie sie für die DLS verwendet wurden. Rot: Oberer Grenzwert der Probenviskosität, basierend auf der Empfehlung des Geräteherstellers (3-facher Wert der Lösemittelviskosität).

Die in Kapitel 5.2.2.3 gezeigte deutliche Abhängigkeit der gemessenen Partikelgröße von der Copolymerkonzentration ist daher sehr wahrscheinlich auf die mit der Konzentration steigende Interaktion zwischen den Partikeln zurückzuführen, die die Mobilität der Partikel einschränkte. Die geringere Diffusionsgeschwindigkeit der Partikel führte dann zur fälschlichen Annahme größerer Partikel.

Die in Kapitel 5.2.2.4 besprochene Korrektur der Messung durch Verwendung der jeweils gemessenen Viskosität der Probe als „Viskosität des Mediums“ in den Messeinstellungen resultierte in gemessenen Partikeldurchmessern, deren Maxima im Bereich von 30 – 60 nm lagen, was für Copolytermizellen realistisch erscheint (siehe Abbildung 43). Des Weiteren werden bei Konzentrationen zwischen 0,5 % und 10 % nahezu identische Partikelgrößenverteilungen erhalten, die mit steigender Copolymerkonzentration leicht zu höheren Werten verschoben werden. Die Form der Verteilung könnte auf die Anwesenheit von einzelnen Mizellen zusammen mit einer geringeren Anzahl größerer Agglomerate hindeuten.

Bei der höchsten verwendeten Copolymerkonzentration (20 %) wird stattdessen eine monomodale Verteilung erhalten, die sich deutlich von der bei geringeren Konzentrationen ermittelten Verteilung unterscheidet. Die sehr ähnliche Partikelgrößenverteilung und Partikelgröße bei niedrigeren Konzentrationen deutet darauf hin, dass bis zu einer Konzentration von 10 % eine zuverlässige Messung durchgeführt werden kann, sofern durch Einbeziehung der realen Viskosität der Fehler durch die Interaktion der Partikel untereinander korrigiert wird. Dass bei 20 % Copolymerkonzentration nur noch eine einzige Partikelgröße detektiert wird, kann wahrscheinlich als ein Verlust an Messgenauigkeit durch die zu hohe Probenkonzentration interpretiert werden, da wie beschrieben, bei allen anderen Konzentrationen eine sehr ähnliche Partikelgrößenverteilung beobachtet wurde.

Die mit steigender Copolymerkonzentration gemessene steigende Partikelgröße könnte andererseits aber auch auf einer tatsächlich steigenden Partikelgröße basieren. Dies wäre denkbar, da mehr Copolymer zur Verfügung stand, die Lösemittel- und Wassermenge jedoch konstant gehalten wurde. In Kapitel 6.2.1 wurde auf Basis von NMR und DLS Daten die Hypothese aufgestellt, dass der Kern der Mizellen neben dem PEO/Metallkationen-Komplex auch das in der Lösung vorhandene Wasser enthält. Bei einer festen Wasser- und steigenden Copolymerkonzentration könnte es daher energetisch günstig sein, dass größere Mizellen ausgebildet werden. Andererseits wäre es auch möglich, dass die Messwerte nicht das reale Verhalten wiedergeben. Die Korrektur der Interaktion der Partikel durch die Viskosität könnte zu ungenau oder allgemein nicht hinreichend gewesen sein, zumal die Messung der Viskosität bei niedrigen Scherraten durch zum Teil hohe Messwertschwankungen erschwert wurde. Da die DLS-Messung im Ruhezustand, ohne den Einfluss von Scherkräften durchgeführt wurde, erschien es jedoch notwendig, die Viskosität bei möglichst geringen Schergeschwindigkeiten für die Korrektur zu verwenden. Besonders, da Mizellen und Agglomerate selbst bei niedrigen Schergeschwindigkeiten bereits beeinflusst wurden, was sich in Form von Scherverdünnung äußerte.

Im zweiten Teil des Versuchs wurde die Abhängigkeit der Partikelgröße von der Art des zugesetzten Salzes untersucht, auch hier unter Korrektur des Fehlers durch die Partikelinteraktion durch Berücksichtigung der Viskosität jeder Probe. Im



Gegensatz zur vorherigen Messung, die ohne Korrektur der Partikelinteraktion durchgeführt wurde (siehe 5.2.2.1), wurden keine Partikeldurchmesser von mehr als 400 nm gefunden. Die gemessenen Partikeldurchmesser waren jedoch nicht wie erwartet in allen Fällen kleiner als bei der vorigen Messung. Bei LiBr und FeCl<sub>3</sub>, bei denen die vorige Messung ausschließlich Unimere gezeigt hatte, wurden Partikel mit Durchmessern zwischen 10 und 15 nm detektiert, welche damit als Mizellen interpretiert werden könnten. Zumindest im Fall von LiBr erscheint dies jedoch unwahrscheinlich, da die <sup>1</sup>H-NMR Experimente gezeigt haben, das Li<sup>+</sup> mit beiden Copolymerblöcken Komplexe bildet, wodurch die nach allen bisherigen Erkenntnissen nötige Triebkraft für die Bildung von Mizellen nicht vorlag. Die NMR Experimente wurden zwar in deuteriertem Chloroform statt NMP durchgeführt, dies sollte in diesem Fall jedoch keinen Unterschied machen. Mit FeCl<sub>3</sub> konnten aufgrund von zu geringer Löslichkeit keine <sup>1</sup>H-NMR Experimente durchgeführt werden.

Aufgrund der vorigen DLS Ergebnisse, und den Erkenntnissen aus den <sup>1</sup>H-NMR Experimenten mit LiBr, wird als Grund für die in den beiden genannten Proben festgestellten Partikel eine Kontamination der Proben vermutet.

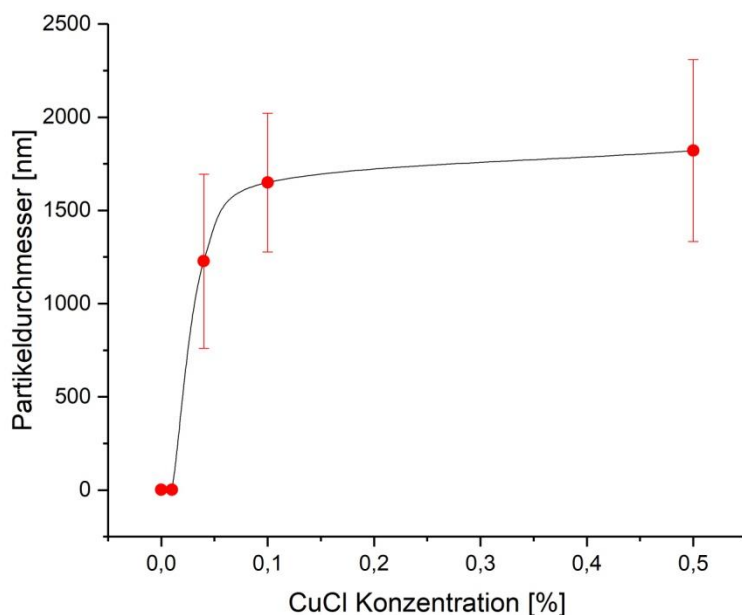
Allgemein wird zu diesem Abschnitt festgehalten, dass die Korrektur der Partikelinteraktion durch Einbeziehung der Probenviskosität in den meisten Fällen sinnvolle Ergebnisse liefert. Die auf diese Weise gemessenen Partikeldurchmesser entsprechen sehr gut dem Erwartungswert für Copolytermizellen von 10 – 100 nm [80], bzw. kleineren Agglomeraten aus Copolytermizellen. Da die Probenviskosität aufgrund von Scherverdünnung und Messwertschwankungen nicht genau zu bestimmen ist, kann die genaue Partikelgröße auf diese Weise jedoch nicht bestimmt werden. Möglicherweise wäre eine genauere Messung der Partikelgröße in stark verdünnten Proben (z.B. 0,5 %, siehe Abbildung 43) möglich, in denen die Viskosität unter dem von ParticleMetrix genannten Grenzwert vom 2-3-fachem der Viskosität des Mediums bleibt. Es ist aber anzunehmen, dass aufgrund des Verhaltens der Copolymere auch in diesem Konzentrationsbereich eine Interaktion von Mizellen untereinander nicht ausgeschlossen werden kann, zum Beispiel durch Verschlaufung der PMMA Korona mehrerer Mizellen.

Da die genaue Partikelgröße in diesen Fällen eine untergeordnete Rolle spielt, bleibt der Wert der DLS als Methode zur Bestätigung der Existenz von Copolytermizellen und als schnelle Screeningmethode für potentiell zur Komplexbildung fähiger Salze von diesen Überlegungen aber unberührt.

Da ein Großteil der DLS Experimente ohne Berücksichtigung der Probenviskosität durchgeführt wurden, die Ergebnisse, abgesehen von der exakten Partikelgröße, aber dennoch aussagekräftig erscheinen, werden die dabei erhaltenen Daten im folgendem diskutiert.

Die in Kapitel 5.2.2.2 beschriebenen Versuchsergebnisse zeigen, dass bereits eine sehr geringe Konzentration eines mit dem PEO Block Komplexe bildenden Salzes ausreicht, um Partikel (bzw. Mizellen) per DLS nachweisen zu können. Leider können anhand der DLS Daten keine quantitativen Aussagen darüber getroffen werden, welcher Anteil des eingesetzten Copolymers an der Bildung der Mizellen beteiligt war, so dass an dieser Stelle nur indirekte Schlussfolgerungen gezogen werden können.

Die in Abbildung 36 dargestellten Daten zeigen, dass während bei einer Konzentration von 0,01 % CuCl keinerlei Partikel in der Lösung nachgewiesen werden konnten, bereits bei 0,04 % CuCl Partikel erfasst wurden, deren Größe nur wenig unterhalb derer lag, die bei allen höheren Konzentrationen gemessen wurde (siehe auch Abbildung 84).



**Abbildung 84: Abhängigkeit des Partikeldurchmessers in DLS Proben von der CuCl-Konzentration. Lösungszusammensetzung: 10 % PEO<sub>5k</sub>-b-PMMA<sub>26k</sub>, 5 % Wasser, Lösemittel NMP.**

Wie Tabelle 8 zu entnehmen ist, entsprechen 0,01 % CuCl etwa 0,31 Cu<sup>+</sup> Ionen pro Copolymerkette, während 0,04 % einem Verhältnis von 1,25 Cu<sup>+</sup> Ionen pro Copolymerkette entsprechen. Es sind zwei Gründe denkbar, warum erst ab einer Konzentration von 0,04 % CuCl Partikel nachgewiesen werden konnten. Zum einen wäre es möglich, dass bei tieferen Konzentrationen zwar Mizellen gebildet wurden, die Mizellenkonzentration in der Probe für eine Detektion jedoch nicht ausreichte. Die Proben in diesem Experiment enthielten 10 % Copolymer. In anderen Experimenten wurden schon bei Copolymerkonzentrationen von 0,5 % erfolgreich Mizellen nachgewiesen. Es hätte demnach ausgereicht, wenn aus 1/20 des vorhandenen Copolymers Mizellen entstanden wären, damit diese mit hoher Sicherheit durch die DLS erfasst worden wären. Sofern also überhaupt Mizellen gebildet wurden, spräche ihre offensichtlich sehr geringe Anzahl dafür, dass mehrere Cu<sup>+</sup>-Ionen pro Copolymerkette notwendig sind, um die Bildung von Mizellen auszulösen. Es könnte allerdings auch sein, dass nicht-komplexierte Copolymerketten als sterisches Hindernis wirken, und die Wahrscheinlichkeit für das Aufeinandertreffen von komplexierten Copolymerketten und damit für die Bildung von Mizellen herabsetzen.

Zum anderen wäre es möglich, dass unterhalb einer bestimmten Konzentration (zwischen 0,01 % und 0,04 %) keinerlei Mizellen gebildet werden. Ein Grund

hierfür könnte sein, dass unterhalb dieser Konzentration die Wahrscheinlichkeit für ein Aufeinandertreffen einer ausreichenden Anzahl von bereits (in ausreichendem Maße) komplexierten Copolymerketten zu gering ist, unabhängig von der oben genannten, möglichen negativen Auswirkung von nicht-komplexierten Copolymerketten. Dies würde in besonderem Maße gelten, falls für die Bildung von Mizellen mehrere  $\text{Cu}^+$ -Ionen pro Copolymerkette notwendig wären. Da bei einem Verhältnis von 1,25  $\text{Cu}^+$ -Ionen pro Copolymerkette Mizellen detektiert wurden, erscheint es, sofern man von einer statistischen Verteilung der Ionen in der Lösung ausgeht, allerdings unwahrscheinlich, dass deutlich mehr als ein  $\text{Cu}^+$ -Ion pro Copolymerkette für die Bildung von Mizellen notwendig ist.

Konzentrationen oberhalb von 0,1 % (entspricht 3,13  $\text{Cu}^+$ -Ionen pro Copolymerkette) resultieren nur in einem geringen Anstieg der gemessenen Partikelgröße. Für die Annahme, dass es sich bei den detektierten Partikeln um agglomerierte Copolymermizellen handelt, die gemessene Partikelgröße also real ist, könnte man dieses Ergebnis im einfachsten Fall als eine Steigerung der durchschnittlichen Anzahl an Mizellen pro Agglomerat interpretieren. Sofern es sich bei den detektierten Partikeln um einzelne Copolymermizellen handelt, deren Durchmesser lediglich aufgrund der fehlenden Korrektur der Interaktion der Mizellen untereinander fälschlicherweise zu hoch berechnet wurde, könnte die Erhöhung des Partikeldurchmessers mit der Salzkonzentration auf eine erhöhte Anzahl an Mizellen in der Probe hindeuten. Durch die höhere Mizellenanzahl würde die Interaktion zwischen den Mizellen und damit die Viskosität steigen, wodurch wiederum fälschlicherweise ein höherer Partikeldurchmesser berechnet worden wäre.

Betrachtet man die Ergebnisse der DLS Experimente gemeinsam mit denen aus den  $^1\text{H}$ -NMR Experimenten (siehe Abbildung 48 in Kapitel 5.2.3), so stellt man trotz der unterschiedlichen Lösemittel (NMP in den DLS-, deuteriertes Chloroform in den NMR Experimenten) und des fehlenden Wassers in den NMR Experimenten eine interessante Übereinstimmung fest. Sowohl bei der Auftragung des Peakflächenverhältnisses zwischen PEO und PMMA als auch bei der zuvor diskutierten Auftragung des Partikeldurchmessers, jeweils in Abhängigkeit von der c, scheint in beiden Experimenten bei höheren  $\text{Cu}^+$ -Konzentrationen eine Sättigung einzusetzen. Trägt man beide Datensätze gemeinsam gegen die

Konzentration von  $\text{Cu}^+$ -Ionen pro Copolymerkette auf (siehe Abbildung 85), so fallen zwei Aspekte auf. Zum einen wird bei sehr geringen  $\text{Cu}^+$ -Konzentrationen in den NMR Experimenten bereits eine deutliche Verringerung des Peakflächenverhältnisses beobachtet, die die Entstehung von Mizellen anzeigt, während in den DLS Experimenten bei dieser Konzentration nur Unimere detektiert werden. Dies kann einerseits eine Folge des unterschiedlichen Lösemittels sein, da das in den NMR Experimenten verwendete Chloroform ein insgesamt schlechteres Lösemittel als das in den DLS Experimenten verwendete NMP ist. Andererseits wäre es auch denkbar, dass die (vermutlich sehr geringe) Mizellenkonzentration bei dieser  $\text{Cu}^+$ -Konzentration noch nicht für eine Detektion mittels DLS ausreichte.

Zum anderen scheint der angesprochene Sättigungseffekt in beiden Experimenten bei etwa 3  $\text{Cu}^+$ -Ionen pro Copolymerkette einzusetzen. Da sich oberhalb dieser Konzentration sowohl das Peakflächenverhältnis als auch der Partikeldurchmesser nur noch geringfügig ändern, ist davon auszugehen, dass die meisten Copolymerketten bei dieser Konzentration bereits in Form von Mizellen vorliegen. Im Umkehrschluss würde dies bedeuten, dass etwa 3  $\text{Cu}^+$ -Ionen pro Copolymerkette für die Bildung einer Mizelle notwendig wären. Einschränkend ist zu dieser Abschätzung allerdings zu sagen, dass in Analogie zum bekannten Verhalten von amphiphilen Stoffen in Lösung ein Gleichgewicht zwischen Unimeren und Mizellen zu erwarten ist, und die durchgeführten Experimente keine Informationen bezüglich frei in der Lösung vorliegender  $\text{Cu}^+$ -Ionen oder Copolymerketten liefern können. Die hier diskutierten Daten erlauben daher lediglich eine grobe Abschätzung der für die Bildung von Mizellen notwendigen  $\text{Cu}^+$ -Ionenkonzentration.

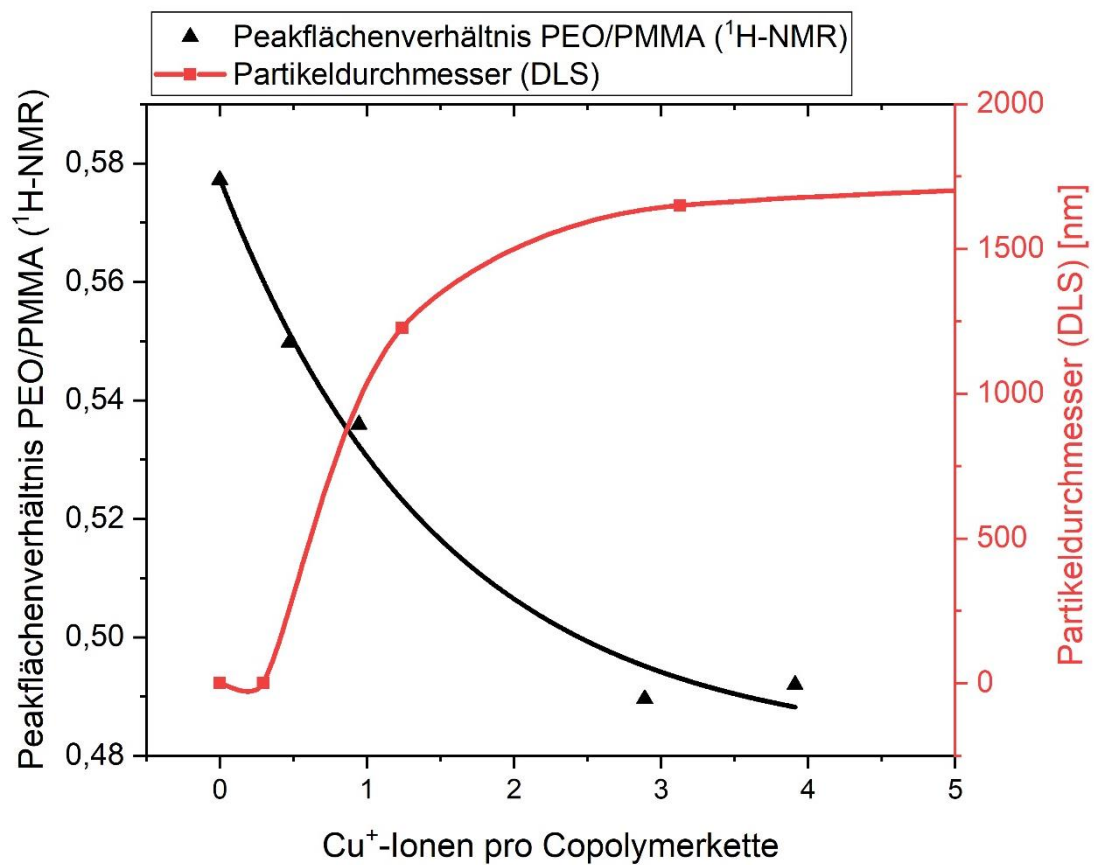


Abbildung 85: Gemeinsame Auftragung des Peakflächenverhältnisses zwischen PEO und PMMA aus den <sup>1</sup>H-NMR Experimenten (siehe Kapitel 5.2.3) und den in den DLS Experimenten gemessenen Partikeldurchmessern (siehe Kapitel 5.2.2.2) gegen die Konzentration von Cu<sup>+</sup>-Ionen pro Copolymerkette.

## 6.3 PVDF Membranen mit PEO-*b*-PMMA als Additiv

### 6.3.1 Permeabilität und Rückhalt

Die Filtrationsleistung von PVDF Membranen konnte durch den Einsatz von PEO-*b*-PMMA deutlich gesteigert werden, wie in Kapitel 5.3.1 gezeigt wurde. Besonders interessant war die Veränderung von MWCO und Wasserpermeabilität bei der Zugabe von Salzen zur Gießlösung, welche laut DLS, Rheologie und  $^1\text{H-NMR}$  Spektroskopie dazu in der Lage waren, in Copolymerlösungen die Bildung von Copolymermizellen auszulösen. Durch Zugabe solcher Salze zur Gießlösung konnte der MWCO in einem weiten Bereich verschoben werden, wobei sowohl die Art des Salzes als auch (in geringerem Umfang) seine Konzentration einen Einfluss hatten. Die Abhängigkeit von der Konzentration des Salzes war bei der Verwendung von  $\text{FeCl}_2$  besonders ausgeprägt (Vgl. Abbildung 54), während bei  $\text{CuCl}$  und  $\text{AgNO}_3$  eine weniger ausgeprägte bzw. nicht vollständig eindeutige Konzentrationsabhängigkeit beobachtet wurde. Die zum Teil nicht eindeutigen Ergebnisse lassen sich jedoch zumindest zum Teil auch mit Schwankungen in der Herstellung der Membranen von Tag zu Tag erklären, da eine Vielzahl an Parametern einen Einfluss auf die Bildung der Porenstruktur, und damit auf die Trenneigenschaften der Membran, gehabt haben können. Neben Toleranzen bei der Einwaage der Chemikalien und deren über die Zeit veränderlichen Qualität (insbesondere bei oxidationsempfindlichen Salzen wie  $\text{CuCl}$  und  $\text{FeCl}_2$ ) sind hier vor allem Temperaturschwankungen zu nennen. Neben der Raumtemperatur und der Temperatur der Gießlösung kann auch die Temperatur des Fällungsbades einen Einfluss gehabt haben, welche, da hierfür vollentsalztes Wasser aus der hauseigenen Leitung verwendet wurde, mittelbar von der Außentemperatur abhing.

Es konnte auch gezeigt werden, dass die Zugabe von Lithiumbromid, welches laut DLS und  $^1\text{H-NMR}$  Spektroskopie in PEO-*b*-PMMA Lösungen keine Mizellenbildung auslöst, keinen signifikanten Einfluss auf die Eigenschaften der Membran hat.

Es konnte zwar mangels geeigneter Untersuchungsmethoden nicht nachgewiesen werden, ob die in PEO-*b*-PMMA Lösungen bei Zugabe eines entsprechenden Salzes nachgewiesenen Mizellen auch in PVDF-haltigen Gießlösungen vorliegen,

dies erscheint aber zumindest plausibel. Nimmt man die Existenz solcher Mizellen in der Gießlösung an, so liegt bei gemeinsamer Betrachtung der Ergebnisse aus DLS und Filtrationsexperimenten die Interpretation nahe, dass Größe und Anzahl der Mizellen einen Einfluss auf die Porengröße und Porosität der späteren Membran haben. Diese Interpretation passt auch gut zu den Ergebnissen der Porometrie, in denen mittels Gasadsorption und -desorption eine erhöhte Porosität von Membranen, die Copolymer enthaltenden, gegenüber der Copolymer-freien Vergleichsmembran nachgewiesen wurde.

Der Mechanismus, durch den die Anwesenheit von Copolytermizellen die Porenstruktur der Membran beeinflusst, konnte nicht aufgeklärt werden. Denkbar wäre ein Mechanismus ähnlich zu dem, der von V. Abetz für die Bildung von Poren in Membranen aus selbstanordnendem Copolymer postuliert wurde [14]. In diesem Mechanismus entstehen Poren aus dem ehemaligen Kern von Copolytermizellen (siehe Kapitel 3.1.1, Abbildung 4). Anders als bei Membranen aus reinem Copolymer müsste hierbei allerdings zusätzlich noch die Anwesenheit von PVDF berücksichtigt werden. Ein möglicher Ablauf eines solchen Mechanismus bei der Ausfällung einer PVDF Membran mit PEO-*b*-PMMA als Additiv ist in Abbildung 86 skizziert. Die Hypothese geht von einer Ausgangssituation aus, in der sich einige Copolytermizellen (PEO Kern, PMMA Korona, wie mittels  $^1\text{H-NMR}$  nachgewiesen) nach dem Ausstreichen der Gießlösung an, oder zumindest in der Nähe der Oberfläche des Polymerfilms befinden, was allein aus statistischen Gründen wahrscheinlich erscheint. Wird dieser Polymerfilm nun in das Fällungsbad eingetaucht, so befinden sich die PMMA Ketten, die sich an der Oberfläche des Polymerfilms befinden, in einem für sie unpassendem Medium (siehe Abbildung 86, „a“). Unter Reduzierung der freien Enthalpie orientieren sich die PMMA Blöcke soweit wie möglich zur PVDF-reichen Phase, während sich die PEO Blöcke in Richtung der wässrigen, polymerarmen Phase ausrichten (siehe Abbildung 86, „b“). Alternativ könnten die zu diesem Zeitpunkt nicht durch Verschlaufung der PMMA Blöcke im PVDF verankerten Copolymerketten auch aus der Protomembran ausgewaschen werden. Die Copolytermizellen werden in diesem Schritt in beiden Fällen zerstört. Aus den ehemaligen Kernen der Mizellen bleiben PEO-reiche Domänen zurück, die deutlich hydrophiler als das umliegende PVDF sind und so ein Eindringen des Wassers an diesen Stellen begünstigen.



Größe und Anzahl der Mizellen haben so einen Einfluss auf Größe und Anzahl der späteren Poren der Membran. Der restliche Ausfällungsprozess läuft unverändert ab, es wird eine Membran mit NIPS-typischer, anisotroper Porenstruktur erhalten. Die aus den ehemaligen Copolytermizellen entstandenen Poren weisen durch die in den Porenwänden eingebetteten Copolymerketten eine hydrophile Oberfläche auf (siehe Abbildung 86, „c“).

Für die vorgestellte Hypothese wäre es vorteilhaft, wenn sich die Copolytermizellen an der Oberfläche der Protomembran anreichern würden, was jedoch bei Betrachtung der in der Literatur verfügbaren Oberflächenenergien [87] unwahrscheinlich erscheint. Mit einer Oberflächenenergie von  $30,3 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  besitzt PVDF eine geringere Oberflächenenergie als PMMA, welches eine Oberflächenenergie von  $41,1 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  aufweist, weshalb eine Anordnung von PVDF an der Polymer/Luft Grenzfläche wahrscheinlicher ist. Für einen Porengrößen-dirigierenden Effekt der Copolytermizellen würde es jedoch auch ausreichen, wenn sich die Copolytermizellen in der Nähe der Oberfläche der Protomembran befinden, aber von einer dünnen Schicht PVDF bedeckt sind (wie am rechten Rand von Abbildung 86 b) dargestellt).

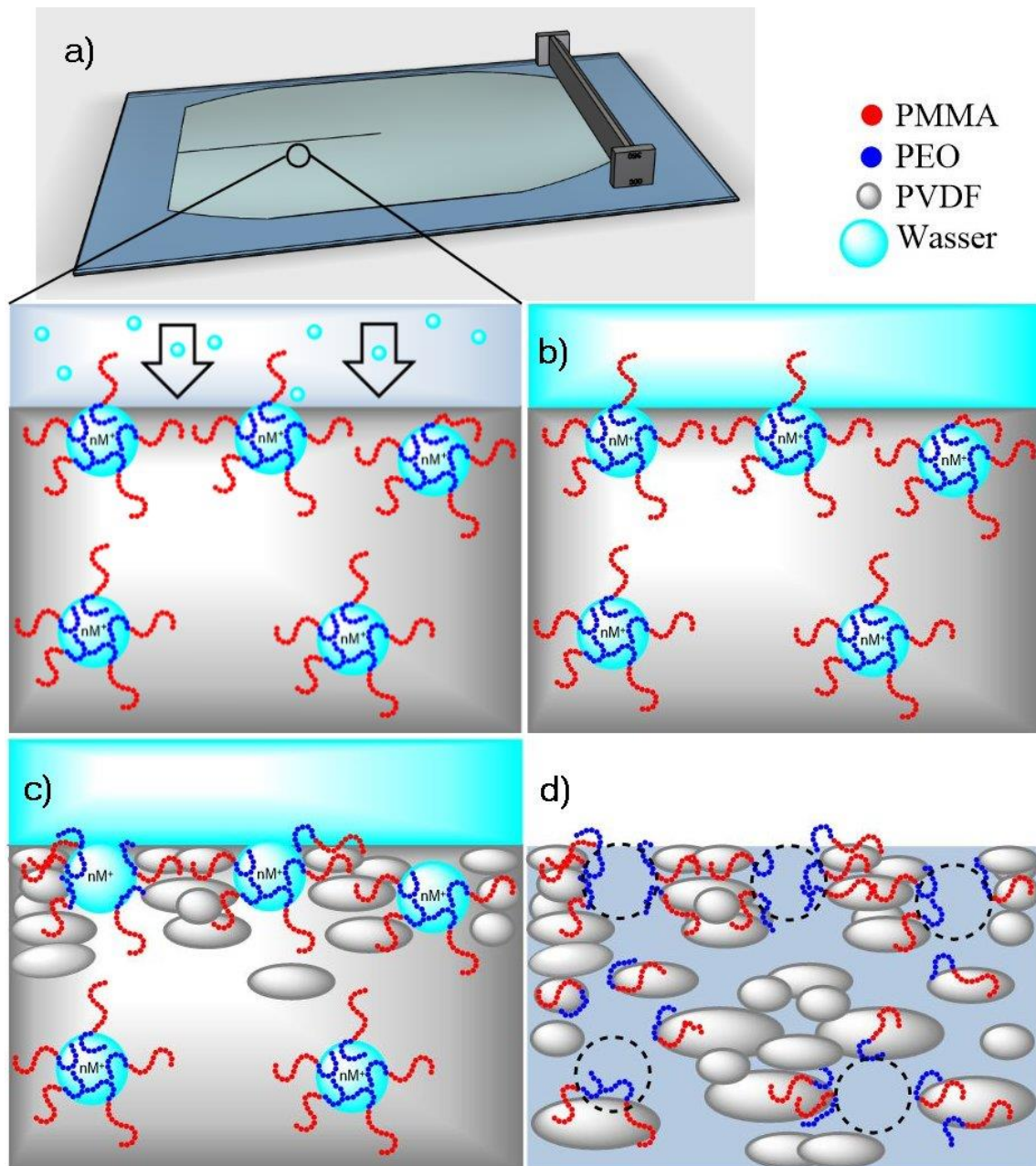


Abbildung 86: Hypothese zum Mechanismus, durch den in der Gießlösung vorhandene Copolymermizellen die Porosität und die Porengröße in der selektiven Schicht beeinflussen könnten. Die Skizze zeigt den Querschnitt der selektiven Schicht einer Membran in verschiedenen Stadien der Phasenseparation. a) Während und nach dem Ausstreichen der Gießlösung nimmt die Protomembran Wasser aus der Luft auf b) Zustand vor Beginn des Ausfällens: Einige Copolymermizellen befinden sich an der (soeben durch Eintauchen des Polymerfilms in das Fällungsbad entstandenen) Protomembran-Wasser Phasengrenzfläche c) Anfang des Ausfällens: Unter Reduzierung der freien Enthalpie orientieren sich die an der Phasengrenzfläche befindlichen PMMA-Blöcke soweit möglich in Richtung der entstehenden polymerreichen Phase, während sich die PEO-Blöcke in Richtung der wässrigen, bzw. polymerarmen Phase ausrichten. Hierbei werden die Mizellen zerstört. d) Zustand am Ende des Ausfällens: An Stelle der Copolymermizellen (Position gestrichelt markiert) befinden sich nun Poren, deren Größe und Anzahl durch die Größe und Anzahl der Mizellen beeinflusst wurde, und deren Wände durch PEO Ketten hydrophil sind. Ansonsten entspricht die Porenstruktur der für den NIPS-Prozess typischen anisotropen Struktur.

Ein Problem mit der Annahme, dass Copolymermizellen in der Gießlösung vorliegen, liegt darin, dass in den DLS Experimenten nur Mizellen nachgewiesen

werden konnten, wenn zumindest eine geringe Wasserkonzentration in der Probe vorhanden war. Der Gießlösung wurde jedoch kein Wasser beigemischt, da durch die Zugabe von Wasser die Löslichkeit des PVDF zu stark reduziert wurde und die Lösungen instabil wurden. Ein Erklärungsansatz ist der Wassergehalt der verwendeten Chemikalien. Das PVP wurde in regelmäßigen Abständen getrocknet und im Exsikkator aufbewahrt, enthielt jedoch trotzdem teilweise bis zu 0,5 % Wasser. Das hygroskopische Lösemittel NMP wurde über Molsieb gelagert, ein Kontakt mit Luftfeuchtigkeit war jedoch während des Abmessens bei der Gießlösungsherstellung nicht vollständig zu vermeiden. Da die Gießlösungen je nach Zusammensetzung mehrere Tage lang gerührt werden mussten, wäre auch eine Aufnahme von Feuchtigkeit über den Schliff des verwendeten Erlenmeyerkolbens möglich gewesen. Ebenfalls wäre es denkbar, dass durch die sehr viel höhere Salzkonzentration in den Gießlösungen (typischerweise lag die Konzentration in Gießlösungen bei  $> 100$  Metallkationen pro Copolymerkette, im Vergleich zu  $< 3$  Metallkationen pro Copolymerkette in den meisten DLS Proben) genügend Triebkraft für die Bildung von Mizellen vorhanden war, und Wasser daher nicht mehr benötigt wurde. Die Gegenwart des PVDF könnte ebenfalls einen Unterschied gemacht haben, da PVDF und PMMA bekannterweise zueinander sehr gut kompatibel sind, und eine Bildung von Mizellen mit PMMA in der Corona den Kontakt zwischen PVDF und PMMA maximiert hätte.

Eine andere Erklärung wäre, dass vor dem Ausfällen der Membran genügend Wasser aus der Luft absorbiert wurde, um zumindest an der Oberfläche des Polymerfilms Mizellen zu erzeugen. Zur Aufnahme von Wasser aus der Luft durch Polymerlösungsfilme wurden durch Clemens Alexowsky et al. bereits Experimente durchgeführt [88]. Diese zeigten für ein ähnliches System (15 % PVDF in Dimethylacetamid, keine Additive,  $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) innerhalb von wenigen Minuten eine deutliche Aufnahme von Luftfeuchtigkeit. Die Menge des aufgenommenen Wassers hing hierbei vor allem von der vorherrschenden Luftfeuchtigkeit ab.

Um die Wasseraufnahme der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Membranen vor dem Ausfällen abschätzen zu können, wird an dieser Stelle angenommen, dass sich die beiden Systeme ähnlich verhalten. Typischerweise wurden bei der Membranherstellung in dieser Arbeit Polymerlösungsfilme mit einer Fläche von etwa  $0,06\text{ m}^2$  und einer Dicke von  $350\text{ }\mu\text{m}$  erzeugt. Die relative Luftfeuchtigkeit

betrug 20 - 30 %; die Expositionszeit des Polymerlösungsfilms bis zum Eintauchen in das Fällungsbad wird auf etwa 30 s geschätzt. Bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 20 % hätte der Film unter den zuvor genannten Bedingungen bis zum Eintauchen in das Fällungsbad etwa 9 mg Wasser aufnehmen müssen, was einem Gesamtwasseranteil von 0,06 % entspricht. Zieht man nun allerdings in Betracht, dass die Diffusion des aufgenommenen Wassers durch den (hochviskosen) Polymerlösungsfilm nur sehr langsam verlaufen kann, und der Großteil des Wassers sich daher nahe der Oberfläche befinden muss, so ergeben sich (lokal) deutlich höhere Wasserkonzentrationen. Nimmt man beispielsweise an, dass sich das gesamte aufgenommene Wasser in den oberen 20 µm des Polymerlösungsfilms befindet, ergibt sich bereits eine mittlere lokale Konzentration von 0,97 %. Dies entspricht nahezu der Konzentration, die in einigen DLS Experimenten verwendet wurde (Vgl. Abbildung 38), in denen Mizellen nachgewiesen wurden. Sofern die Wasseraufnahme bei den für diese Arbeit hergestellten Membranen also mindestens so schnell verläuft wie in den zitierten Experimenten, liegt zumindest im oberen Bereich des Polymerlösungsfilms vor dem Ausfällen genügend Wasser für die Bildung von Mizellen vor.

### 6.3.2 Kompaktierungsverhalten

Bei der Untersuchung des Kompaktierungsverhaltens von PVDF Membranen mit PEO-*b*-PMMA als Additiv wurde festgestellt, dass der Permeabilitätsverlust durch die Zugabe des Copolymers von 71 % auf 45 % gesenkt werden konnte. Eine solche Reduzierung deutet auf eine Änderung in der Querschnittsstruktur der Membran hin, die sie weniger anfällig für Kompaktierung macht. Ein typisches Beispiel für eine solche Änderung wäre der Übergang von einer Querschnittsstruktur mit ausgedehnten Makrohohlräumen, die durch den Transmembrandruck leicht kompaktiert werden können, hin zu einer schwammartigen Struktur, die mehr mechanische Stabilität bieten kann. Beim Vergleich von REM Aufnahmen des Querschnitts der beiden Membrantypen konnte jedoch kein signifikanter Unterschied festgestellt werden, beide zeigten eine hohe Anzahl an Makrohohlräumen. Lediglich die Bereiche um die Makrohohlräume herum schienen bei der Membran mit Copolymer eine lockerere

Struktur aufzuweisen, die aus miteinander verbundenen, sphärischen Partikeln zu bestehen schien (Vgl. Abbildung 67). Denkbar wäre daher, dass sich die Porenstruktur durch Zugabe des Copolymers um die Makrohohlräume herum in einer Weise geändert hat, durch die entweder eine höhere mechanische Stabilität erhalten wird, so dass die Makrohohlräume unter dem verwendeten Druck nicht kollabiert sind, oder das besagte Poren aufgrund der geänderten Struktur trotzdem für Permeat passierbar blieben, so dass das Kollabieren der Makrohohlräume keine oder weniger Auswirkungen hatte.

Allerdings ist die Steigerung des Polymeranteils in der Gießlösung auch eine bekannte Maßnahme, durch die die Bildung von Makrohohlräumen reduziert werden kann [89]. Nach Zugabe von 1 % PEO-*b*-PMMA zur Gießlösung wäre demnach zu erwarten gewesen, dass die Bildung von Makrohohlräumen verringert wird. Es wäre daher auch denkbar, dass tatsächlich weniger Makrohohlräume gebildet wurden, dies aber entweder auf den REM Aufnahmen nicht klar zu erkennen war, oder dass die mittels REM untersuchten Bereiche nicht repräsentativ waren.

Im Rahmen der Foulingexperimente wurde die Kompaktierung von selbst hergestellten Membranen weiter untersucht. Hierzu wurde der Betrieb im Cross-flow Modus unter konstantem Druck für längere Zeit simuliert. Aufgrund von gerätetechnischen Limitierungen und Sicherheitsbedenken war der verwendete Druck mit 0,5 Bar im Vergleich zu realen Anwendungen gering, reichte aber aus, um eine Kompaktierung der Membranproben in derselben Größenordnung zu erreichen, die in den zuvor besprochenen Dead-End Experimenten beobachtet wurde. Neben der Untersuchung der Kompaktierung an sich war es für die Auswertung der Foulingexperimente auch notwendig sicherzustellen, dass während der eigentlichen Experimente keine signifikante weitere Kompaktierung eintrat.

Es wurde ermittelt, dass die Kompaktierung bei den gewählten Filtrationsbedingungen innerhalb von 24 h soweit abgeschlossen war, dass die weitere Kompaktierung im Verlauf der Foulingexperimente vernachlässigt werden konnte (siehe Abbildung 60). Alle selbst hergestellten Membranen zeigten ein ausgeprägtes Kompaktierungsverhalten und verloren innerhalb der Einlaufphase

durchschnittlich 57 % ihrer Permeabilität. Hierbei gab es entgegen den zuvor in Dead-End Experimenten gemachten Beobachtungen keinen Unterschied zwischen Membranen der „PVP“ und der „BCP“-Reihe, bei beiden wurde derselbe Permeabilitätsverlust festgestellt. Auch das Verhalten der „BCP/CuCl“-Reihe wich deutlich von dem in früheren Experimenten beobachteten ab, hier wurden an Stelle der zuvor gemessenen 26 % Permeabilitätsverlust (siehe Abbildung 59) etwa 70 % gemessen. Lediglich die Membranen der „BCP/FeCl<sub>2</sub>“-Reihe erreichten die zuvor ermittelten Werte. Der Grund für die Abweichungen war nicht klar zu ermitteln. Es wäre möglich, dass die zu den früheren Experimenten unterschiedliche Belastung der Membranen (weniger Druck, dafür über eine erheblich längere Zeit) zu einer anderen Kompaktierung geführt hat. Mangels weiterer Anhaltspunkte, z.B. in Form von REM Aufnahmen der Membranquerschnitte im kompaktierten und unkompaktierten Zustand, lässt sich dies aber nicht genauer sagen.

Die kommerziellen „PES50“-Membranen zeigten eine deutlich geringere Kompaktierung als die selbst hergestellten Membrantypen.

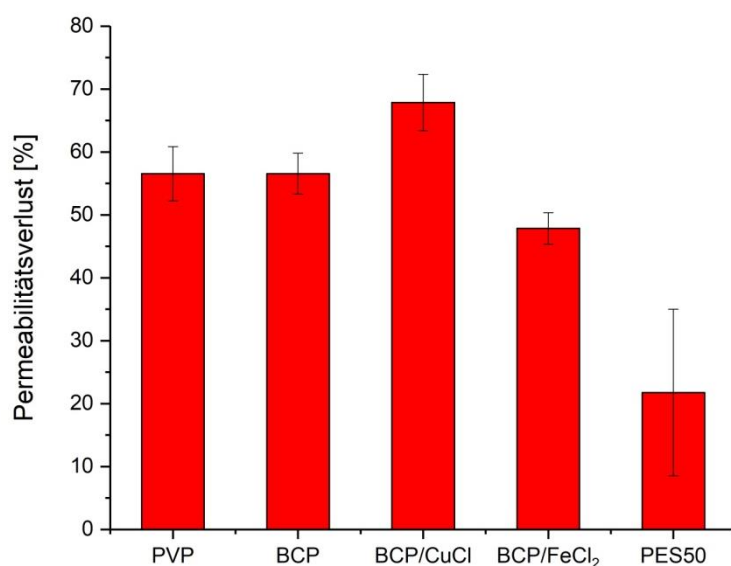


Abbildung 87: Permeabilitätsverringern durch Kompaktierung über die ersten 24 h.

### 6.3.3 Foulingexperimente

In den Foulingexperimenten sollten selbst hergestellte Membranen mit und ohne Blockcopolymer mit einer kommerziellen Membran verglichen werden. Die Membranen wurden so ausgewählt, dass sie, obwohl sie insgesamt einen breiten MWCO-Bereich abdeckten, zumindest paarweise untereinander vergleichbar waren. So sollte die „PVP“-Reihe (MWCO: 110 kDa) sowohl mit der „BCP“ (MWCO: 106 kDa) als auch mit der „BCP/CuCl“-Reihe (MWCO: 95 kDa) vergleichbar sein. Die kommerzielle „PES50“-Membran (nomineller MWCO: 50 kDa) hätte mit den Membranen der „BCP/FeCl<sub>2</sub>“-Reihe (MWCO: 32 kDa) und, zumindest eingeschränkt, mit der „BCP/CuCl“-Reihe verglichen werden sollen. Aus ungeklärten Gründen zeigten alle in den Foulingexperimenten eingesetzten Membranproben jedoch niedrigere MWCO-Werte als erwartet (siehe Tabelle 16). Als Grund hierfür wird bei den selbst hergestellten Membranen eine Veränderung im Zustand der eingesetzten Materialien (z.B. unbemerkte Feuchtigkeitsaufnahme des PVP) vermutet.

Einen zusätzlichen Einfluss dürften die Filtrationsbedingungen gehabt haben. So wurde der MWCO der Membranen in allen früheren Experimenten aus Proben bestimmt, die aus Dead-End Filtrationen stammten. In diesen Experimenten wurden etwa 10 % des Feedvolumens als Permeat entnommen, wodurch die durch die Membran zurückgehaltenen Dextran Moleküle mit höheren Molmassen in der Feedlösung angereichert wurden, was einen scheinbar geringeren Rückhalt für diese Molmassen zur Folge haben kann. In den kontinuierlich betriebenen Cross-Flow Filtrationen wurde hingegen einerseits ein deutlich höheres Feedvolumen eingesetzt, und andererseits das nicht als Probe entnommene Permeat zurück in den Feedvorratsbehälter geleitet, eine Aufkonzentrierung fand daher nahezu nicht statt. Abgesehen davon waren auch die Strömungsverhältnisse sehr unterschiedlich. Während in den (für die Dead-End Filtrationen verwendeten) Amicon Filtrationszellen ein Magnetrührer eingebaut war, wurde in der Cross-Flow Filtration die Membran mit relativ hoher Geschwindigkeit tangential überströmt. Dies könnte eine geringere Konzentrationspolarisation zur Folge gehabt haben, was die geringeren MWCO Werte erklären würde.

**Tabelle 16: Vergleich der erwarteten und gemessenen MWCO-Werte von in den Foulingexperimenten eingesetzten Membranen.**

	<b>MWCO (nach früheren Experimenten bzw. Herstellerangabe)</b>	<b>MWCO (in Foulingexperimenten gemessen)</b>
<b>PVP</b>	110	43
<b>BCP</b>	106	59
<b>BCP/CuCl</b>	95	46
<b>PES50</b>	50	16
<b>BCP/FeCl<sub>2</sub></b>	32	21

Während der Einlaufphase wurde nach 4 Stunden das im Kreislauf geführte Wasser getauscht, was bei der „PVP“ Membran in einem deutlichen Sprung in der Permeabilität resultierte. Es wird vermutet, dass Bestandteile dieser Membran herausgelöst worden waren und durch die Zirkulation des Wassers in der Folge die Permeabilität reduzierten. Durch den Wasserwechsel wären solche Stoffe entfernt worden, wodurch wieder eine höhere Permeabilität erreicht werden konnte. Bei den „BCP“ und „BCP/FeCl<sub>2</sub>“-Membranen wurde ebenfalls ein kurzzeitiger Anstieg der Permeabilität nach dem Wasserwechsel beobachtet, dieser fiel jedoch im Vergleich nur äußerst gering aus (siehe Abbildung 60). Der Unterschied ist überraschend, da die „PVP“ und „BCP“ Membranen einen ähnlichen MWCO aufweisen (110 bzw. 106 kDa) und bis auf das zusätzliche Copolymer in der „BCP“ Membran dieselbe Zusammensetzung besitzen.

Als möglicherweise ausgewaschener Bestandteil kommt aufgrund seiner Löslichkeit in Wasser vor allem PVP in Betracht. Das eingesetzte PVP K90 besitzt eine molare Masse von  $M_n = 325$  kDa, womit es von allen verwendeten Membranen nahezu vollständig zurückgehalten werden sollte. Durch die anisotrope Struktur und die damit deutlich größeren Porendurchmesser auf der Rückseite der Membranen ist eine Auswaschung aber nicht ausgeschlossen. Ginge man davon aus, dass das gesamte in der Membran enthaltene PVP (1 % in der Gießlösung, < 5,9 % der Trockenmasse der fertigen Membran) ausgewaschen worden wäre, so entspräche dies bei einem Gewicht der Membran von  $49,3 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$  und einer Membranfläche von  $9,9 \text{ cm}^2$  pro Zelle einer Gesamtmenge von 86 mg PVP, die aus den drei parallel eingesetzten Membranen maximal ausgewaschen



worden sein könnte. Bei einer Größe des Feedreservoirs von 2,5 l entspräche das einer Konzentration von  $34 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ , was zu gering erscheint, um eine derartige Reduktion der Permeabilität auslösen zu können. Davon abgesehen war die Menge und Art des PVP in allen selbst hergestellten Membranen gleich, weshalb das beobachtete Phänomen -sollte es durch ausgewaschenes PVP verursacht worden sein- bei allen Membranen erwartet worden wäre. Es kann daher nicht geklärt werden, was der Grund für den beobachteten Anstieg der Permeabilität nach dem Wasserwechsel war.

#### 6.3.4 Risikoabschätzung zum Metallgehalt der Membranen

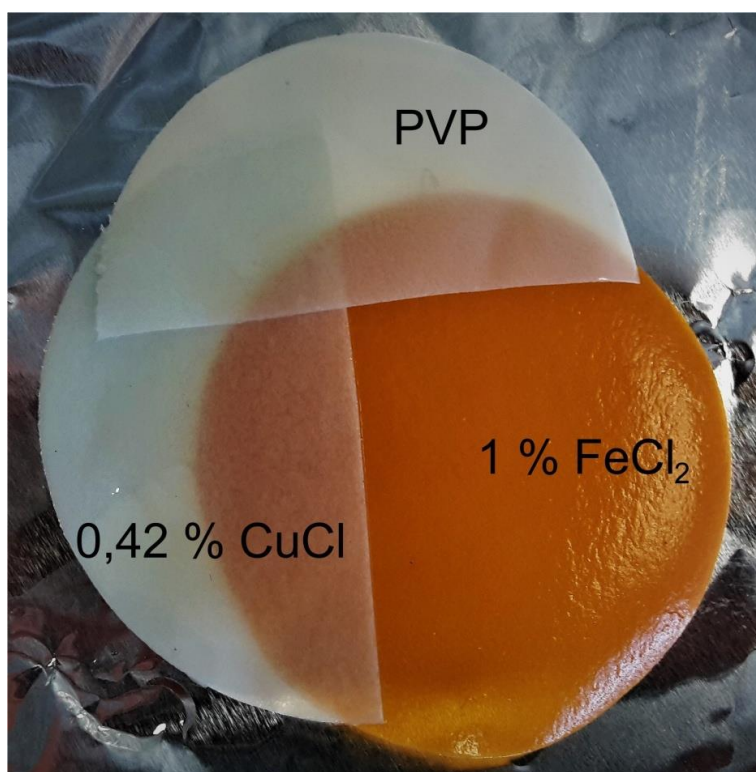
Da die entwickelten Membranen in Bereichen eingesetzt werden könnten, in denen der Metallsalzgehalt als problematisch eingeschätzt werden könnte, soll hier versucht werden, die Gefahr einer Kontamination des Permeates durch ausgewaschenes Salz abzuschätzen. Als für Ultrafiltrationsmembranen naheliegendes Beispiel einer solchen Anwendung wird der Bereich der Trinkwassererzeugung gewählt.

Das in einem Teil der Membranen verwendete Eisen wird als gesundheitlich unbedenklich eingeschätzt, da Konzentrationen von  $0,5$  bis  $50 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  in natürlichem Frischwasser enthalten sind und die tägliche Aufnahme geringer Mengen Eisen für die menschliche Gesundheit notwendig ist. Während eine Konzentration von mehr als  $0,3 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  Eisen im Trinkwasser zu Verfärbungen führen und das Wachstum einiger Bakterien begünstigen kann, wurde seitens der WHO in den Richtlinien zur Qualität von Trinkwasser kein Grenzwert für den Eisengehalt festgelegt [90].

Das ebenfalls verwendete Kupfer kann hingegen in ausreichenden Konzentrationen zu gesundheitlichen Problemen führen und wird daher in dieser Risikoabschätzung als Beispiel verwendet. Kupfer gelangt üblicherweise durch die Korrosion von Wasserleitungen oder Ventilen in das Trinkwasser, wobei Konzentrationen von bis zu  $30 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  erreicht werden [90]. Es ist nicht bekannt, ab welcher genauen Dosis es zu gesundheitlichen Beeinträchtigungen kommen

kann, eine Konzentration von bis zu  $2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  im Trinkwasser wird seitens der WHO jedoch als unbedenklich eingestuft.

Sofern man davon ausgeht, dass während der Herstellung der Membran (z.B. im Fällungsbad) kein Salz ausgewaschen wird, enthält die Trockenmasse einer Membran, die aus einer Gießlösung mit 0,42 % CuCl hergestellt wurde, 1,46 % Kupfer. Bei einem Gewicht von  $49,3 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$  entspricht dies 720,6 mg Kupfer pro  $\text{m}^2$ . Der Salzgehalt ist bei allen Membranen, die CuCl oder  $\text{FeCl}_2$  beinhalten, anhand der Farbe zu erkennen (siehe Abbildung 88).



**Abbildung 88: Farbvergleich verschiedener Membranen:** Die Zugabe von CuCl zur Gießlösung resultiert in einer leicht bläulichen, die Zugabe von  $\text{FeCl}_2$  in einer braunen Membran. Eine ansonsten vergleichbare Membran ohne Salzzugabe ("PVP") dient zum Vergleich.

Die in Abbildung 88 zu erkennenden Farben waren auch nach 24 stündigen Filtrationsexperimenten im Cross-flow Modus bei 0,5 bar Transmembrandruck noch vorhanden, wobei aufgrund der dabei auftretenden Kompaktierung der Membran keine Aussage über eine Veränderung der Farbintensität getroffen werden kann. Dies zeigt jedoch, dass die Salze nur sehr langsam ausgewaschen werden können. Da die genaue Geschwindigkeit mit der das Kupfersalz aus der Membran ausgewaschen wird nicht experimentell bestimmt werden konnte, wird für diese Abschätzung zunächst (entgegen experimenteller Beobachtungen)

angenommen, das Salz wäre innerhalb von 24 Stunden vollständig ausgewaschen worden. Die Reinwasserpermeabilität der Membran betrug während des Testzeitraums durchschnittlich etwa  $646 \text{ l}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ . Während 24 Stunden bei 0,5 Bar Transmembrandruck sind daher  $7.752 \text{ l}\cdot\text{m}^{-2}$  durch die Membran permeiert. Geht man, mangels genauerer Daten, von einer gleichmäßigen Abgabe der 720,6 mg Kupfer aus einem  $\text{m}^2$  der Membran aus, so entspricht das einer Konzentration von  $0,093 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  im Permeat. Dies unterschreitet den Grenzwert der WHO um mehr als den Faktor 21, so dass davon ausgegangen werden kann, dass keinerlei gesundheitliche Gefährdung zu befürchten ist.

Um auch ein unerwartetes Verhalten der Membran unter widrigen Umständen in der Risikoabschätzung zu berücksichtigen, wird als zweiter Weg ein vollständig hypothetischer Fall angenommen, in dem das Kupfer mit einer ausreichenden Geschwindigkeit ausgewaschen werden kann, um den genannten Grenzwert zu erreichen. In diesem Fall würde der gesamte Kupfergehalt der Membran innerhalb von sehr kurzer Zeit ausgewaschen werden, was zum Beispiel in Form einer Einlaufphase berücksichtigt und eingeplant werden kann. Das in der Zeit anfallende Permeat dürfte nicht direkt als Trinkwasser verwendet werden, könnte aber z.B. elektrochemisch aufbereitet oder entsprechend verdünnt werden. Geht man von einer Auswaschungsrate aus, die gerade eben ausreicht, um den Grenzwert von  $2 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  zu erreichen, wäre diese Einlaufphase bei einem Druck von 1 bar und einer Reinwasserpermeabilität von ca.  $1200 \text{ l}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$  (die zu Anfang der Kompaktierung typischerweise vorliegt) spätestens innerhalb von 18 Minuten beendet. In der Realität ist allerdings davon auszugehen, dass nur ein Teil des Salzes überhaupt zugänglich ist, und dass die Auswaschungsrate mit der Zeit durch die Abnahme des zugänglichen Anteils sinkt, wodurch eine unbedenkliche Konzentration im Permeat bereits deutlich früher erwartet werden kann. Zudem wäre die Dauer der Einlaufphase selbstverständlich abhängig von der angenommenen Auswaschungsrate, und könnte dadurch bedeutend kürzer ausfallen.

## 6.4 Herstellung und Charakterisierung von Membranen und Filmen aus reinem PEO-*b*-PMMA

Wie Messungen mittels Differentialrasterkalorimetrie gezeigt haben [91], sind die beiden Blöcke in PEO-*b*-PMMA unabhängig von ihrer Molmasse oder dem Blockverhältnis vollständig mischbar. Wird jedoch ein für einen der beiden Blöcke selektives Lösemittel verwendet, kann es auch bei miteinander mischbaren Copolymeren zur Mikrophasenseparation kommen. Für PEO-*b*-PMMA wurde eine erfolgreiche Mikrophasenseparation bereits durch Wei et al. [69] nachgewiesen, der die beim Ausfällen des Copolymers aus THF entstehende Struktur als Templat für die Herstellung von porösem Kohlenstoff verwendet hat. In dieser Arbeit wurde daher versucht, die Möglichkeit zur Selbstanordnung des Copolymers zu untersuchen und zur Herstellung von Membranen zu nutzen.

### 6.4.1 Transmissionselektronenmikroskopie

Die Transmissionselektronenmikroskopie brachte leider keine verwertbaren Informationen. Die untersuchten Proben zeigten keinerlei Anzeichen für eine erfolgte Selbstanordnung. Dies kann natürlich bedeuten, dass unter den verwendeten Bedingungen keine Selbstanordnung erfolgt ist. Gegen diese Auslegung spricht jedoch, dass Wei et al. die Selbstanordnung von PEO-*b*-PMMA mit nahezu identischem Blockverhältnis und unter ähnlichen Bedingungen bereits erfolgreich nachweisen konnten [69]. In der zitierten Veröffentlichung werden TEM Aufnahmen besprochen, die eine hochgeordnete Struktur zeigen, wie sie bei der Selbstanordnung von Copolymeren erwartet wird. Anders als in der vorliegenden Arbeit wurde durch Wei et al. jedoch reines THF statt einer THF/Ethanol-Mischung verwendet. Die Lösemittelmischung sollte durch die geringere Flüchtigkeit des (für PEO selektiven) Ethanols die Selbstanordnung unterstützen, weshalb eine vollständig ausbleibende Selbstanordnung nur durch diese Änderung unwahrscheinlich erscheint. Eine andere Erklärung wäre eine unzureichende Markierung des PEO Blocks durch die eingesetzte CuCl-Lösung. Da in dieser Versuchsreihe die Selbstanordnung des reinen Copolymers ohne den Einfluss der (in anderen Teilen dieser Arbeit untersuchten) Komplexbildung mit Metallsalzen untersucht werden sollte, konnte das CuCl nicht direkt zur Gießlösung

hinzugegeben werden, was eine ausreichende Markierung wahrscheinlicher gemacht hätte. Stattdessen wurden die festen Copolymerfilme mit CuCl-Lösung benetzt, in der Hoffnung, dass zumindest an der Oberfläche genügend PEO/Cu<sup>+</sup>-Komplexe gebildet werden, um die Positionen des PEO-Anteils in den TEM Bildern sichtbar zu machen. Da absichtlich die Oberfläche der Probe präpariert wurde, hätte die Benetzung mit CuCl-Lösung ausreichen können. An einigen Stellen der Probe waren in den TEM-Aufnahmen hellere Bereiche zu erkennen, die darauf schließen ließen, dass die Markierung wie geplant erfolgt war. In anderen Bereichen war nur eine gleichmäßige Färbung zu erkennen, die entweder gegen den Erfolg der Markierung spricht, oder ein Anzeichen dafür sein könnte, dass die Probe an dieser Stelle bereits zu stark durch den Elektronenstrahl beschädigt wurde. Eine solche Degradation war in vielen Fällen durch eine Veränderung der Probe im Bildausschnitt ersichtlich, könnte aber zum Teil auch bereits bei geringeren Vergrößerungen aufgetreten sein, so dass die Veränderung weniger offensichtlich war.

Aus diesem Grund war basierend auf den TEM Aufnahmen keine Aussage darüber zu treffen, ob eine Selbstanordnung im Copolymerfilm stattgefunden hat. Ein Problem, was, abgesehen von der Empfindlichkeit der Proben, den Einsatz von TEM stark eingeschränkt hat, war die aufwendige Probenvorbereitung.

Da es sich bei der eventuellen Selbstanordnung des Copolymers nicht um den Gleichgewichtszustand, sondern um einen kinetisch eingefrorenen Zustand handelt, ist zu erwarten, dass eine Selbstanordnung nicht durch die gesamte Filmdicke hindurch geschehen würde. Die Ursache hierfür ist, dass die Verdunstung des Lösemittels in tieferen Bereichen des Films durch den bereits festen Copolymerfilm an der Oberfläche verlangsamt werden würde. Dies würde einen längeren Kontakt des Copolymers mit einer sich langsam ändernden Lösemittelzusammensetzung bedeuten, wodurch das Copolymer im Gleichgewichtszustand statt im gewünschten, kinetisch eingefrorenen Zustand erhalten werden könnte. Nunes et al. zeigten ein solches Verhalten bereits für das Copolymer PS-*b*-P4VP [15], wobei hierbei neben dem EIPS- auch der NIPS-Mechanismus verwendet wurde, was in diesem Fall auch ein Grund für die fehlende Ordnung in tieferen Schichten gewesen sein dürfte (siehe Abbildung 89).

Basierend auf diesen Überlegungen erschien es sinnvoll, Dünnschnitte der Filmoberseite herzustellen.

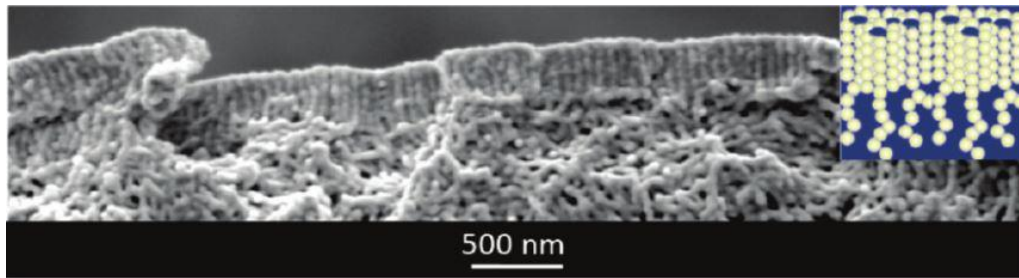


Abbildung 89: Querschnitt einer Copolymermembran aus PS-*b*-P4VP, zur Demonstration des befürchteten Verhaltens. Unter einer dünnen, hoch geordneten Schicht ist eine schwammartige Struktur zu erkennen, die an den Querschnitt typischer anisotroper Membranen erinnert. [15]

Der Versuch, Dünnschnitte der obersten Schicht der Polymerfilme zu präparieren erwies sich jedoch als äußerst zeitaufwendig. Da eine Probendicke von ca. 50 nm gewünscht war, durfte das Ultramikrotom pro Schnittbewegung nur um diese Distanz auf die Probe zubewegt werden. Für jede zu präparierende Probe waren daher mehrere Stunden Arbeit nötig. Dies limitierte die Anzahl der untersuchbaren Proben und damit den Nutzen der Methode beträchtlich. Im Nachhinein betrachtet wäre es möglich gewesen, zuerst TEM Aufnahmen des Querschnitts der Filme anzufertigen, um zu überprüfen, ob eine Situation, wie sie in Abbildung 89 dargestellt ist, bei den Proben vorliegt. REM wäre eine weitere Option gewesen, die jedoch aufgrund der Dimensionen der erwarteten Strukturen und der in vorigen Experimenten beobachteten Empfindlichkeit der Proben bei hohen Vergrößerungen nicht erfolgversprechend erschien. Im besten Fall hätte die aufwendige Präparation der Filmoberfläche vermieden werden können. Da eine Selbstanordnung jedoch anhand von Querschnittsaufnahmen nur sehr eingeschränkt erkannt oder belegt werden könnte, und so in jedem Fall Weitere Proben hätten vermessen werden müssen, erscheint der Nutzen solcher Querschnittsaufnahmen eher gering.

#### 6.4.2 Permeabilität und Rückhalt

Obwohl einige der per Spin-Coating hergestellten Kompositmembranen laut AFM (siehe Kapitel 5.4.2 und Kapitel 5.4.3.1) an der Oberfläche eine vielversprechende Struktur aufwiesen, konnte bei ihnen nahezu keine Permeabilität festgestellt

werden. Als Grund hierfür wurde eine Verstopfung der Poren der Trägermembran vermutet. Versuche, eine solche Verstopfung zu verhindern, waren jedoch nicht erfolgreich. Zwar wird eine Verstopfung der Poren der Trägermembran noch immer für möglich angesehen, eine alternative Erklärung für die beobachtete, fehlende Permeabilität wäre aber auch eine an sich nicht durchlässige Porenstruktur in der Copolymerschicht. Die Selbstanordnung von Copolymeren kann, wie in Kapitel 3.1.1 angesprochen, viele Formen annehmen, von denen nicht alle eine durchgängige Porenstruktur aufweisen. Trotz der fehlenden Permeabilität sind die aus den beschriebenen Experimenten erhaltenen Erkenntnisse wertvoll für das Verständnis der Selbstanordnung des Copolymers, da so erstmals der Einfluss von  $\text{Cu}^+$ -Ionen auf die Selbstanordnung von PEO-*b*-PMMA sichtbar gemacht werden konnte (siehe Kapitel 5.4.2, Abbildung 77 und Abbildung 78). Durch Einsatz von CuCl konnte eine deutlich geordnetere Porenstruktur erhalten werden, obwohl auch ohne das Salz eine gewisse Ordnung zu erkennen ist.

Die via NIPS hergestellten, trägerlosen Copolymermembranen (siehe Kapitel 5.4.3.2) zeigten eine Filtrationsleistung, die in etwa der von derzeit erhältlichen kommerziellen Membranen entsprach (siehe Kapitel 5.4.3.2, Abbildung 80). Dies zeigte das Potential dieses Ansatzes, auch wenn mit PVDF Membranen, in denen das Copolymer als Additiv verwendet wurde, bessere Werte erreicht wurden.

Problematisch an den genannten Copolymermembranen war jedoch ihre mangelnde mechanische Stabilität, die auch die Untersuchung in längeren Filtrationsexperimenten oder den mit den PVDF Membranen durchgeführten Foulingexperimenten verhinderte. Es wurde versucht, die mechanische Stabilität durch eine höhere Molmasse des Copolymers zu verbessern. Der Einsatz eines Copolymers mit einer molaren Masse von 128 kDa (PEO<sub>20k</sub>-*b*-PEO<sub>108k</sub>) brachte zwar eine ähnliche mechanische Stabilität wie bei trägerlosen PVDF Membranen, jedoch besaßen die erhaltenen Membranen nahezu keine Permeabilität. Da das Blockverhältnis der beiden eingesetzten Copolymere (PEO<sub>5k</sub>-*b*-PEO<sub>26k</sub> und PEO<sub>20k</sub>-*b*-PEO<sub>108k</sub>) nahezu gleich gehalten wurde, bestand die Hoffnung einer vergleichbaren Selbstanordnung. Dass bei den Membranen mit PEO<sub>20k</sub>-*b*-PEO<sub>108k</sub> nur eine sehr geringe Permeabilität gemessen werden konnte könnte darauf hindeuten, dass die Selbstanordnung anders als bei PEO<sub>5k</sub>-*b*-PEO<sub>26k</sub> abgelaufen ist, und eine nicht durchlässige Struktur erhalten wurde. Da jedoch bei PEO<sub>20k</sub>-*b*-

PEO<sub>108k</sub> kein Salz eingesetzt werden konnte, ist zweifelhaft, ob überhaupt eine Selbstanordnung erreicht werden konnte. Zwar ist in den AFM Bildern der Copolymer-Kompositmembranen auch ohne den Einsatz von CuCl eine gewisse Ordnung zu erkennen, diese ist jedoch deutlich geringer ausgeprägt als bei den Proben mit CuCl. Außerdem musste um eine ausreichende Viskosität der Gießlösung zu erreichen PVP zugesetzt werden, was die Selbstanordnung des Copolymers stören könnte. Leider wurde es anfangs versäumt, REM oder AFM Aufnahmen der Copolymermembranen anzufertigen. Um die teilweise sehr gefragten Geräte nicht unnötig zu belegen und mit wenig aussichtsreichen Proben Kosten zu verursachen, wurde geplant, diese Analysen erst durchzuführen, wenn eine möglichst vielversprechende Membran hergestellt werden konnte. Diese sollte neben einer ausreichenden mechanischen Stabilität auch eine hohe Permeabilität aufweisen, was jedoch in dieser Arbeit nicht erreicht werden konnte. Aus diesem Grund kann an dieser Stelle die Frage einer möglichen Selbstanordnung des Copolymers in den beschriebenen, mittels NIPS hergestellten Copolymermembranen leider nicht endgültig beantwortet werden.

## 7. Schlussfolgerung und Ausblick

Der Fokus dieser Arbeit lag größtenteils auf der Verwendung von PEO-*b*-PMMA als Additiv in PVDF Ultrafiltrationsmembranen. Durch die vorgestellten Untersuchungen konnten viele Facetten dieses Themas beleuchtet werden. Während die Existenz von Mizellen in der Gießlösung bei Zugabe spezifischer Salze durch DLS, Rheologie und <sup>1</sup>H-NMR Experimente hinreichend plausibel erscheint, konnte sie jedoch nicht direkt nachgewiesen werden. Ebenso ist es nicht gelungen, den Mechanismus zu klären, durch den die gemessene höhere Porosität bei Verwendung des Blockcopolymers zu Stande kommt. In dieser Arbeit wurde hierzu ein möglicher Mechanismus vorgestellt, dieser konnte jedoch mit den verwendeten Untersuchungsmethoden nicht bewiesen werden. Um auch diesen Aspekt klären zu können, wären weitere Untersuchungen vonnöten. Hierbei könnte die Variation der Copolymerkonzentration in der Gießlösung hilfreich sein, die nur in wenigen Experimenten untersucht wurde. Oberhalb einer Copolymerkonzentration von 3 % konnten aufgrund von Löslichkeitslimitierungen



keine Membranen hergestellt werden. Diese Limitierung ließe sich aber eventuell umgehen, wenn das ebenfalls als Additiv verwendete PVP weggelassen würde. Durch Erhöhung der Copolymerkonzentration könnte eine ausreichend hohe Viskosität der Gießlösung auch ohne Zusatz von PVP erreicht werden. Diese Experimente wurden jedoch nicht durchgeführt, da einerseits die Erhöhung der Copolymerkonzentration von 1 % auf 3 % keine erkennbare Steigerung der Filtrationsleistung brachte, und die Erfolgsaussichten daher als eher gering eingeschätzt wurden. Andererseits wurde versucht, die zur Steigerung der Leistungsfähigkeit der Membranen nötige Menge an (potentiell teuren) Spezialchemikalien niedrig zu halten, um eine für industrielle Anwendungen interessante Alternative zu den in der Literatur häufig besprochenen Membranen aus reinem Copolymer zu finden, die Vorteile gegenüber Membranen mit „Standardadditiven“ bei möglichst geringen Mehrkosten bietet. Dieses Ziel wurde erreicht, es konnte ein System geschaffen werden, mit dem durch Variation einer einzelnen Komponente (Art und Konzentration des Salzes) in der Gießlösung gezielt die Trennleistung der resultierenden Membran eingestellt werden konnte. Gleichzeitig wiesen die so hergestellten Membranen eine insgesamt gegenüber Vergleichsmembranen mit „Standardadditiven“ deutlich gesteigerte Trennleistung und eine erhöhte Resistenz gegenüber Fouling auf. Insgesamt dürfte das entwickelte System daher für eine industrielle Herstellung lohnenswert sein. Aus der akademischen Perspektive heraus wäre die weitere Untersuchung einer gesteigerten Copolymerkonzentration (mit oder ohne Reduktion/Elimination des PVP-Anteils) sicherlich von Interesse und könnte zur Aufklärung des Wirkmechanismus des Copolymers in der Membran beitragen.

Auch zur Verwendung von PEO-*b*-PMMA als neuartiges Membranmaterial wurden Experimente durchgeführt. Hierbei wurden mehrere Probleme festgestellt, unter anderem die fehlende mechanische Stabilität der auf Glasplatten hergestellten Membranen und die Wahl eines geeigneten Trägermaterials. Es wurde versucht, die mangelnde Stabilität der ohne Trägermaterial hergestellten Membranen zu verbessern, indem die Molmasse des verwendeten Copolymers erhöht wurde. Zwar konnte die Stabilität auf diese Weise erhöht werden, die erhaltenen Membranen wiesen jedoch eine äußerst niedrige Permeabilität auf. Um funktionsfähige Membranen mit den gewünschten Eigenschaften erhalten zu

können, wäre eine noch ausführlichere Versuchsreihe notwendig gewesen, die aus Zeitgründen und wegen der dafür notwendigen Copolymermenge zu Gunsten von anderen Experimenten nicht mehr durchgeführt wurde. Auch wäre es sinnvoll gewesen, die erhaltenen Copolymermembranen mittels REM oder AFM zu untersuchen, um eine mögliche Selbstanordnung des Copolymers nachweisen zu können. Eine weitere Untersuchung dieses und verwandter Themen wäre sicherlich lohnenswert, da das in dieser Arbeit und anderen Publikationen [69] gezeigte Potential zur Selbstanordnung von PEO-*b*-PMMA nach bisherigem Kenntnisstand noch nicht zur Herstellung von Membranen verwendet wurde. Gleichzeitig ist das Copolymer wie gezeigt einfach und aus relativ günstigen Edukten herzustellen, was einen Vorteil gegenüber den anderen als neue Membranmaterialien verwendeten Copolymeren bedeuten könnte.

Wie DLS, Rheologie und  $^1\text{H}$ -NMR Experimente gezeigt haben, ist es möglich, die Selbstanordnung von PEO-*b*-PMMA durch die Zugabe von spezifischen Salzen auszulösen. Der zugrundeliegende PEO-Metall Komplex konnte zwar (mittels  $^1\text{H}$ -NMR, siehe Kapitel 5.2.3) nachgewiesen, aber nicht näher charakterisiert werden. Die Existenz eines solchen Mechanismus ist an sich eine interessante Erkenntnis, die in der Zukunft auch für die Herstellung von Membranen aus dem Copolymer genutzt werden kann.

Ein in dieser Arbeit nicht behandeltes, aber eng verwandtes Themengebiet, welches wahrscheinlich ein noch größeres Potential bietet, ist die Verwendung von PMMA-*b*-PEO-*b*-PMMA Triblock Copolymeren. Diese könnten analog zu den in dieser Arbeit verwendeten Diblock Copolymeren hergestellt werden, als Edukt könnte allerdings PEO verwendet werden, welches in deutlich höheren Molmassen und zu einem Bruchteil des Preises des für die Herstellung des Diblock Copolymers verwendeten Polyethylenoxidmonomethylethers erhältlich ist. Auf diese Weise könnte sowohl die mechanische Stabilität der Membranen aus reinem Copolymer (durch höhere Molmassen) erhöht, als auch die Limitierung potentieller Anwendungsfelder (durch den dann niedrigeren Preis des Eduktes) verringert werden.

## 8. Literatur

- [1] R. Connor, A.R.C. Ortigara, E. Koncagül, S. Uhlenbrook, The United Nations World Water Development Report 2017 - Wastewater the untapped resource, 2017. [www.unesco.org/water/wwap](http://www.unesco.org/water/wwap).
- [2] A. Huttinger, R. Dreibelbis, K. Roha, F. Ngabo, F. Kayigamba, L. Mfura, C. Moe, Evaluation of membrane ultrafiltration and residual chlorination as a decentralized water treatment strategy for ten rural healthcare facilities in rwanda, *Int. J. Environ. Res. Public Health*. 12 (2015) 13602–13623. doi:10.3390/ijerph121013602.
- [3] C. Bannick, B. Engelmann, R. Fendler, J. Frauenstein, H. Ginzky, C. Hornemann, O. Ilvonen, B. Kirschbaum, G. Penn-Bressel, J. Rechenberg, S. Richter, L. Roy, R. Wolter, *Grundwasser in Deutschland*, 2008. <https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/publikation/long/3642.pdf>.
- [4] F.-B. Frechen, *Membranfiltration in Hessen: Teil 2 und Gesamt-Zusammenfassung*, Kassel University Press, Kassel, 2008.
- [5] R.W. Baker, *Membrane technology and applications*, Second Edi, John Wiley & Sons Ltd, 2004. doi:10.1016/B978-1-85617-632-3.00010-0.
- [6] M.O. Mavukkandy, M.R. Bilad, A. Giwa, S.W. Hasan, H.A. Arafat, Leaching of PVP from PVDF/PVP blend membranes: impacts on membrane structure and fouling in membrane bioreactors, *J. Mater. Sci*. 51 (2016) 4328–4341. doi:10.1007/s10853-016-9744-7.
- [7] K. Edelman, M. Janich, E. Hoinkis, S. Höring, The Aggregation Behavior of Poly ( ethylene oxide ) - Poly ( methyl methacrylate ) Diblock Copolymers in Organic Solvents, (2001) 1638–1644.
- [8] K.A. Davis, K. Matyjaszewski, *Statistical, Gradient, Block and Graft Copolymers by Controlled/Living Radical Polymerizations*, Springer Berlin Heidelberg, 2002.
- [9] I.W. Hamley, *Developments in block copolymer science and technology*, John Wiley & Sons Ltd, 2004. doi:10.1016/S1369-7021(04)00291-3.

- [10] R.D. Maier, M. Schiller, *Handbuch Kunststoff-Additive*, 4. Auflage, Hanser, 2016.
- [11] T. Whelan, *Polymer Technology Dictionary*, 1. Edition, Chapman & Hall, 1994.
- [12] G. Wagner, *Waschmittel - Chemie, Umwelt, Nachhaltigkeit*, 5. Auflage, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2017.
- [13] D.H. Everett, *Grundzüge der Kolloidwissenschaft*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH, 1992.
- [14] V. Abetz, Isoporous Block Copolymer Membranes, *Macromol. Rapid Commun.* 36 (2015) 10–22. doi:10.1002/marc.201400556.
- [15] S.P. Nunes, R. Sougrat, B. Hooghan, D.H. Anjum, A.R. Behzad, L. Zhao, N. Pradeep, I. Pinnau, U. Vainio, K.-V.V. Peinemann, Ultraporous Films with Uniform Nanochannels by Block Copolymer Micelles Assembly, *Macromolecules*. 43 (2010) 8079–8085. doi:10.1021/ma101531k.
- [16] S.P. Nunes, A.R. Behzad, B. Hooghan, R. Sougrat, M. Karunakaran, N. Pradeep, U. Vainio, K.-V.V. Peinemann, Switchable pH-responsive polymeric membranes prepared via block copolymer micelle assembly., *ACS Nano*. 5 (2011) 3516–3522. doi:10.1021/nn200484v.
- [17] M. Karunakaran, S.P. Nunes, X. Qiu, H. Yu, K.V. Peinemann, Isoporous PS-b-PEO ultrafiltration membranes via self-assembly and water-induced phase separation, *J. Memb. Sci.* 453 (2014) 471–477. doi:10.1016/j.memsci.2013.11.015.
- [18] S. Rangou, K. Buhr, V. Filiz, J.I. Clodt, B. Lademann, J. Hahn, A. Jung, V. Abetz, Self-organized isoporous membranes with tailored pore sizes, *J. Memb. Sci.* 451 (2014) 266–275. doi:10.1016/j.memsci.2013.10.015.
- [19] J.I. Clodt, B. Bajer, K. Buhr, J. Hahn, V. Filiz, V. Abetz, Performance study of isoporous membranes with tailored pore sizes, *J. Memb. Sci.* 495 (2015) 334–340. doi:10.1016/j.memsci.2015.07.041.
- [20] M. Lazzari, G. Liu, S. Lecommandoux, eds., *Block Copolymers in Nanoscience*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2006.
- [21] J.S. Wang, K. Matyjaszewski, *Controlled/“Living” Radical Polymerization*.

- Halogen Atom Transfer Radical Polymerization Promoted by a Cu(I)/Cu(II) Redox Process, *Macromolecules*. 28 (1995) 7901–7910. doi:10.1021/ma00127a042.
- [22] Y.N. Zhou, Z.H. Luo, Copper(0)-mediated reversible-deactivation radical polymerization: Kinetics Insight and Experimental Study, *Macromolecules*. 47 (2014) 6218–6229. doi:10.1021/ma501335j.
- [23] Y. Wang, Y. Zhang, B. Parker, K. Matyjaszewski, ATRP of MMA with ppm levels of iron catalyst, *Macromolecules*. 44 (2011) 4022–4025. doi:10.1021/ma200771r.
- [24] C. Visnevskij, R. Makuska, SARA ATRP in aqueous solutions containing supplemental redox intermediate: Controlled polymerization of [2-(methacryloyloxy)ethyl] trimethylammonium chloride, *Macromolecules*. 46 (2013) 4764–4771. doi:10.1021/ma400536j.
- [25] M. Horn, K. Matyjaszewski, Solvent effects on the activation rate constant in atom transfer radical polymerization, *Macromolecules*. 46 (2013) 3350–3357. doi:10.1021/ma400565k.
- [26] W. Tang, K. Matyjaszewski, Effects of Ligand structure on activation rate constants in ATRP, *Macromolecules*. 39 (2006) 4953–4959. doi:10.1021/ma0609634.
- [27] W. Tang, K. Matyjaszewski, Effects of initiator structure on activation rate constants in ATRP, *Macromolecules*. 40 (2007) 1858–1863. doi:10.1021/ma062897b.
- [28] F. Seeliger, K. Matyjaszewski, Temperature effect on activation rate constants in ATRP: New mechanistic insights into the activation process, *Macromolecules*. 42 (2009) 6050–6055. doi:10.1021/ma9010507.
- [29] H. Schroeder, M. Buback, K. Matyjaszewski, Pressure dependence of iron-mediated methyl methacrylate ATRP in different solvent environments, *Macromol. Chem. Phys.* 215 (2014) 44–53. doi:10.1002/macp.201300505.
- [30] J. Morick, M. Buback, K. Matyjaszewski, Activation–deactivation equilibrium of atom transfer radical polymerization of styrene up to high pressure, *J. Chem.*

- Phys. 212 (2011) 2423–2428. doi:10.1002/macp.201100330.
- [31] C.H. Peng, J. Kong, F. Seeliger, K. Matyjaszewski, Mechanism of halogen exchange in ATRP, *Macromolecules*. 44 (2011) 7546–7557. doi:10.1021/ma201035u.
  - [32] R. Singh, *Membrane Technology and Engineering for Water Purification*, 2nd Editio, Elsevier Ltd, 2015.
  - [33] W. Liu, B. Wang, Preparation and Application of Norfloxacin-MIP/ Polysulfone Blending Molecular Imprinted Polymer Membrane, *J. Appl. Polym. Sci.* 113 (2009) 1125–1132. doi:10.1002/app.
  - [34] K. Nath, *Membrane Separation Processes*, 2nd Editio, PHI Learning, 2017. <https://books.google.de/books?id=1VrWDQAAQBAJ&printsec=frontcover&hl=de#v=onepage&q&f=false>.
  - [35] S. Loeb, S. Sourirajan, Sea Water Demineralization by Means of an Osmotic Membrane, *Adv. Chem. Ser.* (1963) 117–32.
  - [36] A.K. Pabby, S.S.H. Rizvi, A.M. Sastre, eds., *Handbook of Membrane Separations*, 1st Ed., CRC Press, 2009.
  - [37] N. Hilal, A.F. Ismail, C.J. Wright, eds., *Membrane Fabrication*, CRC Press, 2015.
  - [38] A. Figoli, A. Cassano, A. Basile, eds., *Membrane Technologies for Biorefining*, 1st Editio, Woodhead Publishing, 2016.
  - [39] L.J. Zeman, A.L. Zydney, *Microfiltration and Ultrafiltration Principles and Applications*, 1st Ed., Marcel Dekker, inc., 1996.
  - [40] M. Cheryan, *Ultrafiltration and Microfiltration Handbook*, 2nd Ed., CRC Press LLC, 1998.
  - [41] American Water Works Association, ed., *Microfiltration and Ultrafiltration Membranes for Drinking Water*, 1st ed., Glacier Publishing Services, Inc., 2005.
  - [42] C. Tien, *Introduction to Cake Filtration: Analyses, Experiments and Applications*, first edit, Elsevier B.V, 2006.
  - [43] T.A. Saleh, V.K. Gupta, *Nanomaterial and Polymer Membranes*, 1st Editio,

Elsevier, 2016.

- [44] E. Akhondi, F. Zamani, A.W.K. Law, W.B. Krantz, A.G. Fane, J.W. Chew, Influence of backwashing on the pore size of hollow fiber ultrafiltration membranes, *J. Memb. Sci.* 521 (2017) 33–42. doi:10.1016/j.memsci.2016.08.070.
- [45] S.S. Bucs, A.I. Radu, V. Lavric, J.S. Vrouwenvelder, C. Picioreanu, Effect of different commercial feed spacers on biofouling of reverse osmosis membrane systems: A numerical study, *Desalination*. 343 (2014) 26–37. doi:10.1016/j.desal.2013.11.007.
- [46] A.I. Radu, M.S.H. van Steen, J.S. Vrouwenvelder, M.C.M. van Loosdrecht, C. Picioreanu, Spacer geometry and particle deposition in spiral wound membrane feed channels, *Water Res.* 64 (2014) 160–176. doi:10.1016/j.watres.2014.06.040.
- [47] S. Delgado, R. Villarroel, E. González, Effect of the shear intensity on fouling in submerged membrane bioreactor for wastewater treatment, *J. Memb. Sci.* 311 (2008) 173–181. doi:10.1016/j.memsci.2007.12.019.
- [48] H.D. Park, Y.H. Lee, H.B. Kim, J. Moon, C.H. Ahn, K.T. Kim, M.S. Kang, Reduction of membrane fouling by simultaneous upward and downward air sparging in a pilot-scale submerged membrane bioreactor treating municipal wastewater, *Desalination*. 251 (2010) 75–82. doi:10.1016/j.desal.2009.09.140.
- [49] Z.F. Cui, S. Chang, A.G. Fane, The use of gas bubbling to enhance membrane processes, *J. Memb. Sci.* 221 (2003) 1–35. doi:10.1016/S0376-7388(03)00246-1.
- [50] W. Chen, M. Wei, Y. Wang, Advanced ultrafiltration membranes by leveraging microphase separation in macrophase separation of amphiphilic polysulfone block copolymers, *J. Memb. Sci.* 525 (2016). doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2016.12.009.
- [51] S.T. Kelly, A.L. Zydney, Mechanisms for BSA fouling during microfiltration, *J. Memb. Sci.* 107 (1995) 115–127. doi:10.1016/0376-7388(95)00108-O.
- [52] I.H. Huisman, P. Pradanos, A. Hernandez, The effect of protein-protein and

- protein-membrane interactions on membrane fouling in ultrafiltration, *J. Memb. Sci.* 179 (2000) 79–90. doi:10.1016/S0376-7388(00)00501-9.
- [53] Y. Wang, Y. Su, Q. Sun, X. Ma, X. Ma, Z. Jiang, Improved permeation performance of Pluronic F127-polyethersulfone blend ultrafiltration membranes, *J. Memb. Sci.* 282 (2006) 44–51. doi:10.1016/j.memsci.2006.05.005.
- [54] W. Zhao, Y. Su, C. Li, Q. Shi, X. Ning, Z. Jiang, Fabrication of antifouling polyethersulfone ultrafiltration membranes using Pluronic F127 as both surface modifier and pore-forming agent, *J. Memb. Sci.* 318 (2008) 405–412. doi:10.1016/j.memsci.2008.03.013.
- [55] N.A.M. Nazri, W.J. Lau, A.F. Ismail, T. Matsuura, D. Veerasamy, N. Hilal, Performance of PAN-based membranes with graft copolymers bearing hydrophilic PVA and PAN segments in direct ultrafiltration of natural rubber effluent, *Desalination*. 358 (2015) 49–60. doi:10.1016/j.desal.2014.12.012.
- [56] Y.F. Zhao, P. Bin Zhang, J. Sun, C.J. Liu, Z. Yi, L.P. Zhu, Y.Y. Xu, Versatile antifouling polyethersulfone filtration membranes modified via surface grafting of zwitterionic polymers from a reactive amphiphilic copolymer additive, *J. Colloid Interface Sci.* 448 (2015) 380–388. doi:10.1016/j.jcis.2015.01.084.
- [57] J. Dejeu, B. Lakard, P. Fievet, S. Lakard, Characterization of charge properties of an ultrafiltration membrane modified by surface grafting of poly(allylamine) hydrochloride, *J. Colloid Interface Sci.* 333 (2009) 335–340. doi:10.1016/j.jcis.2008.12.069.
- [58] Y.F. Zhao, L.P. Zhu, Z. Yi, B.K. Zhu, Y.Y. Xu, Improving the hydrophilicity and fouling-resistance of polysulfone ultrafiltration membranes via surface zwitterionization mediated by polysulfone-based triblock copolymer additive, *J. Memb. Sci.* 440 (2013) 40–47. doi:10.1016/j.memsci.2013.03.064.
- [59] M. Quilitzsch, R. Osmond, M. Krug, M. Heijnen, M. Ulbricht, Macro-initiator mediated surface selective functionalization of ultrafiltration membranes with anti-fouling hydrogel layers applicable to ready-to-use capillary membrane modules, *J. Memb. Sci.* 518 (2016) 328–337. doi:10.1016/j.memsci.2016.07.007.



- [60] K.R. Kull, M.L. Steen, E.R. Fisher, Surface modification with nitrogen-containing plasmas to produce hydrophilic, low-fouling membranes, *J. Memb. Sci.* 246 (2005) 203–215. doi:10.1016/j.memsci.2004.08.019.
- [61] N. Saxena, C. Prabhavathy, S. De, S. DasGupta, Flux enhancement by argon-oxygen plasma treatment of polyethersulfone membranes, *Sep. Purif. Technol.* 70 (2009) 160–165. doi:10.1016/j.seppur.2009.09.011.
- [62] S. Pal, S.K. Ghatak, S. De, S. DasGupta, Characterization of CO<sub>2</sub> plasma treated polymeric membranes and quantification of flux enhancement, *J. Memb. Sci.* 323 (2008) 1–10. doi:10.1016/j.memsci.2008.05.058.
- [63] D.S. Wavhal, E.R. Fisher, Hydrophilic modification of polyethersulfone membranes by low temperature plasma-induced graft polymerization, *J. Memb. Sci.* 209 (2002) 255–269. doi:10.1016/S0376-7388(02)00352-6.
- [64] X. Chen, B. Tang, J. Luo, Y. Wan, Towards high-performance polysulfone membrane: The role of PSF-b-PEG copolymer additive, *Microporous Mesoporous Mater.* 241 (2017) 355–365. doi:10.1016/j.micromeso.2016.12.032.
- [65] G. Kaltalı, H. Kalıpçılar, P.Z. Çulfaz-Emecen, Effect of three different PEO-containing additives on the fouling behavior of PES-based ultrafiltration membranes, *Sep. Purif. Technol.* 150 (2015) 21–28. doi:10.1016/j.seppur.2015.06.034.
- [66] B. Liu, C. Chen, W. Zhang, J. Crittenden, Y. Chen, Low-cost antifouling PVC ultrafiltration membrane fabrication with Pluronic F 127: Effect of additives on properties and performance, *Desalination.* 307 (2012) 26–33. doi:10.1016/j.desal.2012.07.036.
- [67] P. Kanagaraj, S. Neelakandan, A. Nagendran, D. Rana, T. Matsuura, M. Shalini, Removal of BSA and HA Contaminants from Aqueous Solution Using Amphiphilic Triblock Copolymer Modified Poly(ether imide) UF Membrane and Their Fouling Behaviors, *Ind. Eng. Chem. Res.* 54 (2015) 11628–11634. doi:10.1021/acs.iecr.5b03290.
- [68] L.F. Fang, M.Y. Zhou, N.C. Wang, B.K. Zhu, L.P. Zhu, Improving the antifouling property of poly(vinyl chloride) membranes by poly(vinyl chloride)-g-

- poly(methacrylic acid) as the additive, *J. Appl. Polym. Sci.* 132 (2015) 1–11. doi:10.1002/app.42745.
- [69] J. Wei, Y. Deng, J. Zhang, Z. Sun, B. Tu, D. Zhao, Large-pore ordered mesoporous carbons with tunable structures and pore sizes templated from poly(ethylene oxide)-*b*-poly(methyl methacrylate), *Solid State Sci.* 13 (2011) 784–792. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2010.03.008.
- [70] S.P. Nunes, K. V. Peinemann, Ultrafiltration Membranes From PVDF PMMA Blends, *J. Memb. Sci.* 73 (1992) 25–35.
- [71] M.G. Dhara, D. Baskaran, S. Sivaram, Synthesis of Amphiphilic Poly(methyl methacrylate-*b*-ethylene oxide) Copolymers from Monohydroxy Telechelic Poly(methyl methacrylate) as Macroinitiator, *J. Polym. Sci., Part A Polym. Chem.* 46 (2007) 2132–2144. doi:doi:10.1002/pola.22548.
- [72] K. Edelman, M. Janich, E. Hoinkis, S. Höring, The Aggregation Behavior of Poly(ethylene oxide)-Poly(methyl methacrylate) Diblock Copolymers in Organic Solvents, *Macromol. Chem. Phys.* 202 (2001) 1638–1644. doi:doi:10.1002/1521-3935(20010601)202:9<1638::AID-MACP1638>3.0.CO;2-4.
- [73] K. Ishizu, M. Makino, S. Uchida, Emulsion-induced ordered microporous films based on micelles of amphiphilic polyethylene oxide-block-poly(methyl methacrylate) diblock copolymers, *Macromol. Rapid Commun.* 28 (2007) 882–887. doi:10.1002/marc.200600828.
- [74] Q. Xiao, X. Wang, W. Li, Z. Li, T. Zhang, H. Zhang, Macroporous polymer electrolytes based on PVDF/PEO-*b*-PMMA block copolymer blends for rechargeable lithium ion battery, *J. Memb. Sci.* 334 (2009) 117–122. doi:10.1016/j.memsci.2009.02.018.
- [75] T. van den Berg, Zink oxide polyvinylidene difluoride nanocomposite ultrafiltration membranes, University Duisburg-Essen, 2017.
- [76] D.M. Teegarden, *Polymer Chemistry: Introduction to an indispensable Science*, 2004.
- [77] M.E. Brewster, K. Yong Chung, G. Belfort, Dean vortices with wall flux in a curved channel membrane system. 1. A new approach to membrane module

- design, *J. Memb. Sci.* 81 (1993) 127–137. doi:10.1016/0376-7388(93)85038-X.
- [78] M. Quilitzsch, Surface selective hydrogel grafting of ultrafiltration membranes using macromolecular initiators and the application to increase fouling resistance, University of Duisburg-Essen, 2015.
- [79] H.G. Merkus, Particle Size Measurements: Fundamentals, Practice, Quality, Springer Science+Business Media B.V., 2009.
- [80] R. Liu, ed., Water-insoluble drug formulation, 2nd ed., CRC Press, 2008.
- [81] H. Bai, X. Wang, Y. Zhou, L. Zhang, Preparation and characterization of poly(vinylidene fluoride) composite membranes blended with nano-crystalline cellulose, *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* 22 (2012) 250–257. doi:10.1016/j.pnsc.2012.04.011.
- [82] Spectral Database for Organic Compounds, (n.d.). <http://sdb.db.aist.go.jp>.
- [83] S. Abbott, C.M. Hansen, H. Yamamoto, Hansen Solubility Parameters in Practice, 5th Editio, 2015. Hansen-Solubility.com.
- [84] C. Kuo, W. Li, P. Chen, J. Liao, C. Tseng, T. Wu, Effect of Plasticizer and Lithium Salt Concentration in PMMA- based Composite Polymer Electrolytes, *Int. J. Electrochem. Sci.* 8 (2013) 5007–5021.
- [85] J. Huang, R. Wang, Z. Tong, J. Xu, Z. Fan, Influence of Ionic Species on the Microphase Separation Behavior of PCL-b-PEO/Salt Hybrids, *Macromolecules.* 47 (2014) 8359–8369.
- [86] ParticleMetrix, Webseite ParticleMetrix, (n.d.). <https://www.particle-metrix.de/technologien/partikelgroesse/artikel-partikelgroesse/dynamische-lichtstreuung.html> (accessed October 8, 2017).
- [87] Solid surface energy data (SFE) for common polymers, (n.d.). <http://www.surface-tension.de/solid-surface-energy.htm> (accessed January 17, 2018).
- [88] C. Alexowsky, unveröffentlicht, Universität Duisburg-Essen, 2017.
- [89] M. Yavuz, Molekular geprägte Membranen und Partikel aus Polymermischungen durch Phasenseparation, University of Duisburg-Essen,

2014.

- [90] H.G. Gorchev, G. Ozolins, WHO guidelines for drinking-water quality., WHO Chron. 38 (2011) 104–108. doi:10.1016/S1462-0758(00)00006-6.
- [91] S. Chaudhury, J. Gaalken, J. Meyer, M. Ulbricht, Calorimetric studies of PEO-b-PMMA and PEO-b-PiPMA diblock copolymers synthesized via atom transfer radical polymerization, Polym. Revis. (2018).
- [92] P.D. Peeva, Thin-Layer Hydrogel Composite Membranes with Tailored Antifouling and Ultrafiltration Properties: Preparation, Characterisation and Performance in Bioseparation, University of Duisburg-Essen, 2011.
- [93] A. Cassano, C. Conidi, E. Drioli, Comparison of the performance of UF membranes in olive mill wastewaters treatment, Water Res. 45 (2011) 3197–3204. doi:10.1016/j.watres.2011.03.041.
- [94] Microdyn-NADIR® membrane datasheet, (n.d.). <http://ceeind.com/public/data/companyCatalogue1215526280.pdf> (accessed May 3, 2017).
- [95] Merck Millipore, Ultrafiltration Membranes for Macromolecule Processing, (n.d.). <http://www.lenntech.com/Data-sheets/Millipore-Ultrafiltration-Membranes-L.pdf> (accessed May 3, 2017).

## 9. Anhang

### 9.1 Abbildungsverzeichnis

ABBILDUNG 1: ZUSAMMENFASSENDE DARSTELLUNG ZUM ERWARTETEN VERHALTEN VON PEO-B-PMMA IN LÖSUNG BZW. IN MEMBRANEN. A) BILDUNG EINER COPOLYMERMIZELLE MIT PEO/WASSER KERN UND PMMA KORONA, AUSGELÖST DURCH EINEN KOMPLEX ZWISCHEN PEO UND METALLKATIONEN; B) EINBAU DER COPOLYMERMIZELLEN IN PVDF MEMBRANEN, DADURCH MICROPHASENSEPARATION; C) SELBSTANORDNUNG DES COPOLYMERS AN DER PVDF/WASSER GRENZFLÄCHE WÄHREND DER PHASENSEPARATION. PMMA FUNGIERT ALS ANKERBLOCK IN DER PVDF MEMBRAN, PEO ORIENTIERT SICH IN RICHTUNG DER WÄSSRIGEN PHASE.....	5
ABBILDUNG 2: EINIGE ARTEN VON COPOLYMEREN IM ÜBERBLICK. A, B, C = WIEDERHOLUNGSEINHEITEN JEWEILS EINER SORTE POLYMER, X = ORGANISCHES MOLEKÜL, DASS DIE VERKNÜPFUNG MEHRERER POLYMERKETTEN ZUM STERNPOLYMER ERMÖGLICHT. NEBEN DEN DARGESTELLTEN COPOLYMERARTEN EXISTIERT EINE VIELZAHL WEITERER, DIE HIER JEDOCH NICHT BESPROCHEN WERDEN SOLLN. ....	7
ABBILDUNG 3: GLEICHGEWICHTSMORPHOLOGIEN, DIE BEI DER VARIATION DES VOLUMENANTEILS EINES BLOCKS ERHALTEN WERDEN KÖNNEN. IN RICHTUNG DES PFEILES STEIGT DER VOLUMENANTEIL DES BLAUEN COPOLYMERBLOCKS. ERHALTENE MORPHOLOGIEN VON LINKS NACH RECHTS: SPHÄREN, ZYLINDER, GYROIDSTRUKTUR UND LAMELLEN [14]. ....	9
ABBILDUNG 4: MÖGLICHE MECHANISMEN FÜR DIE ENTSTEHUNG VON POREN DURCH DIE SELBSTANORDNUNG VON COPOLYMEREN AM BEISPIEL VON PS-B-P4VP. ROT: PS-REICHE DOMÄNEN; BLAU: P4VP-REICHE DOMÄNEN. A) ZU ANFANG LIEGT DIE COPOLYMERLÖSUNG UNGEORDNET ODER SCHWACH GEORDNET IN EINER MISCHUNG SELEKTIVER LÖSEMITLE VOR; PFAD 1 (B-D): ES BILDEN SICH KUGELFÖRMIGE INVERSE MIZELLEN (B), DEREN PS-KERNE NACHFOLGEND MITEINANDER VERSCHMELZEN (C). WÄHREND DES AUSFÄLLENS IM NIPS-PROZESS ÖFFNEN SICH POREN IN DEN P4VP-DOMÄNEN (D). PFAD 2 (E-G): DURCH MIKROPHASENSEPARATION WÄHREND DES AUSSTREICHENS DES COPOLYMERFILMS BILDET SICH DIE PS-REICHE MATRIX DER SPÄTEREN MEMBRAN (E), DIE NACHFOLGEND DURCH PARTIELLE VERDUNSTUNG DES LÖSEMITLE VERFESTIGT WIRD (F). WÄHREND DES AUSFÄLLENS IM NIPS-PROZESS ÖFFNEN SICH POREN IN DEN P4VP-REICHEN DOMÄNEN (G) [14]. ....	10
ABBILDUNG 5: ALTERNATIVE HYPOTHESE ZUR ENTSTEHUNG VON POREN BEI MEMBRANEN AUS SELBSTANORDNENDEM BLOCK COPOLYMER. BEI DER ZUSAMMENLAGERUNG VON COPOLYMERMIZELLEN BLEIBEN ZWISCHENRÄUME ERHALTEN, DIE ALS POREN DIENEN. (MODIFIZIERT AUS [15] UND [16]) .....	11
ABBILDUNG 6: ALLGEMEINES REAKTIONSSCHEMA DER ATRP. DAS GLEICHGEWICHT LIEGT WEIT AUF DER SEITE DER DEAKTIVIERTEN ("SCHLAFENDEN") SPEZIES. ....	12
ABBILDUNG 7: ÜBERSICHT ÜBER DIE VERÄNDERUNG DES $K_{Akt}$ -WERTES BEI VARIATION DES INITIATORS UNTER ANSONSTEN GLEICHEN BEDINGUNGEN (TANG UND MATYJASZEWSKI [27]). ....	15
ABBILDUNG 8: ÜBERSICHT ÜBER DIE VERÄNDERUNG DES $K_{Akt}$ -WERTES BEI VERWENDUNG VERSCHIEDENER LIGANDEN UNTER ANSONSTEN GLEICHEN BEDINGUNGEN (TANG UND MATYJASZEWSKI [26]). ....	16
ABBILDUNG 9: EINFLUSS DER POLARITÄT DES LÖSEMITLE AUF DIE GESCHWINDIGKEITSKONSTANTE DER AKTIVIERUNGSREAKTION EINER ATRP [25]. ....	17

ABBILDUNG 10: Einteilung der verschiedenen Membranprozesse anhand der Größe der zurückgehaltenen Feedbestandteile und typische Anwendungsbeispiele. [32]	19
ABBILDUNG 11: REM-Aufnahme des Querschnitts einer mittels NIPS hergestellten Membran in der Nähe der selektiven Schicht (oben). Die typische anisotrope Struktur ist gut erkennbar.	20
ABBILDUNG 12: Übersichtsskizze zur Herstellung von Membranen nach dem NIPS-Prozess im Labormaßstab. A) Ausstreichen der Gießlösung auf einer Glasplatte mittels eines Rakels; B) Ausfällen der Membran durch Eintauchen in das Fällungsbad.	22
ABBILDUNG 13: Dreiecksdiagramm zur Veranschaulichung der Phasenseparation im NIPS Prozess	23
ABBILDUNG 14: Der Entmischungspfad durch das Dreiecksdiagramm ist auch abhängig von der Position im Querschnitt der Membran. In tieferen Lagen verläuft die Entmischung aufgrund von Transportlimitierungen durch die Membran langsamer als an der Oberfläche [37].	24
ABBILDUNG 15: Schema eines Prozesses, mit dem Proteine, Laktose und Salz aus Milchserum getrennt werden können [5].	27
ABBILDUNG 16: Vereinfachte Schemazeichnung zur Adsorption von Feedbestandteilen, deren hydrodynamischer Durchmesser geringer als der Porendurchmesser ist (blau). Die Feedbestandteile dringen in die Porenstruktur ein und adsorbieren auf der gesamten Strecke zur Permeatseite an die Porenwand, wobei der effektive Porendurchmesser verringert wird. Zur einfacheren Darstellung wurde eine Membran mit zylindrischen Poren angenommen.	29
ABBILDUNG 17: Vereinfachte Schemazeichnung zur Blockierung von Poren durch Feedbestandteile, deren hydrodynamischer Durchmesser in etwa dem Porendurchmesser entspricht (grün). Die Feedbestandteile werden erst im Porenvolumen zurückgehalten und verstopfen die jeweilige Pore dadurch, so dass sie für die weitere Filtration nicht mehr zur Verfügung steht. Zur einfacheren Darstellung wurde eine Membran mit zylindrischen Poren angenommen.	30
ABBILDUNG 18: Vereinfachte Schemazeichnung zur Bildung eines Filterkuchens. Durch die Ablagerung von Feedbestandteilen, deren hydrodynamischer Durchmesser größer als der Porendurchmesser ist (rot), bildet sich ein Filterkuchen aus, der zwar die Permeabilität durch zusätzlichen Widerstand herabsetzen, den Rückhalt für kleinere Partikel (grün, blau) aber steigern kann. Zur einfacheren Darstellung wurde eine Membran mit zylindrischen Poren angenommen.	31
ABBILDUNG 19: Synthese des Makroinitiators "PEO-Br" aus Polyethylenoxidmethylether.	38
ABBILDUNG 20: Synthese des Diblockcopolymers PEO-b-PMMA mittels Atom Transfer Radikalpolymerisation (ATRP).	38
ABBILDUNG 21: <sup>1</sup> H-NMR Spektren von „PEO-Br“ Makroinitiator, PMMA Homopolymer und des Diblock Copolymers PEO-b-PMMA (beispielhaft).	47
ABBILDUNG 22: Permeat- (links) und Feedseite (rechts) der Cross-Flow Zellen. Durch den spiralförmigen Kanal sollte eine gleichmäßige Überströmung eines möglichst großen Anteils der Membranoberfläche erreicht werden. Auf der Permeatseite sorgten miteinander verbundene, konzentrische Kanäle und ein darauf gelegtes Stück Vlies für einen ungehinderten Ablauf des Permeats.	52

ABBILDUNG 23: EXPLOSIONSZEICHNUNG EINER CROSS-FLOW ZELLE MIT O-RINGEN, MEMBRANPROBE UND PERMEATSPACER AUS VLIESTOFF. ....	52
ABBILDUNG 24: ZEICHNUNG DES ZUSAMMENGEBAUTEN MODULS AUS DREI CROSS-FLOW FILTRATIONSZELLEN UND SCHEMA DER VOLUMENSTRÖME FÜR FEED, PERMEAT UND RETENTAT. ....	53
ABBILDUNG 25: QUERSCHNITT DES FEEDKANALS MIT EINGEZEICHNETER CHARAKTERISTISCHER LÄNGE D. ....	53
ABBILDUNG 26: LITERATURANGABE ZUR ZUSAMMENSETZUNG VON BLUMENERDEEXTRAKT, HERGESTELLT NACH DERSELBEN VORSCHRIFT, ABER AUS ERDE EINES ANDEREN ANBIETERS [78]. ....	55
ABBILDUNG 27: ENTWICKLUNG DER MOLAREN MASSE MIT DER ZEIT WÄHREND DER SYNTHESE VON PEO <sub>5k</sub> -B-PMMA <sub>22k</sub> MITTELS ATRP BEI VERSCHIEDENEN REAKTIONSTEMPERATUREN, BASIEREND AUF <sup>1</sup> H-NMR.....	63
ABBILDUNG 28: BETROFFENES COPOLYMER VOR DER AUFREINIGUNG (LINKS) UND DANACH (RECHTS).....	64
ABBILDUNG 29: MOLMASSENVERTEILUNG (NACH GPC) VON COPOLYMERPROBEN AUS DERSELBEN SYNTHESE VOR UND NACH DER AUFREINIGUNG. ....	65
ABBILDUNG 30: DATEN AUS EINER LEITFÄHIGKEITSTITRATION ZUR BESTIMMUNG DES BROMGEHALTS DES MAKROINITIATORS (BEISPIELHAFT).....	66
ABBILDUNG 31: DYNAMISCHE VISKOSITÄT VERSCHIEDENER COPOLYMERLÖSUNGEN (PEO <sub>5k</sub> -B-PMMA <sub>26k</sub> , 10 %) MIT UND OHNE CuCl (0,42 %) UND WASSER IN NMP IN ABHÄNGIGKEIT VON DER SCHERRATE.....	68
ABBILDUNG 32: DYNAMISCHE VISKOSITÄT VERSCHIEDENER COPOLYMERLÖSUNGEN (PEO <sub>5k</sub> -B-PMMA <sub>26k</sub> , 10 %) IN NMP MIT UNTERSCHIEDLICHEN FeCl <sub>2</sub> KONZENTRATIONEN SOWIE MIT UND OHNE WASSER IN ABHÄNGIGKEIT VON DER SCHERRATE. ....	68
ABBILDUNG 33: ABHÄNGIGKEIT DER VISKOSITÄT EINER PEO-B-PMMA LÖSUNG IN NMP OHNE SALZ VON DER COPOLYMERKONZENTRATION AM BEISPIEL VON PEO <sub>5k</sub> -B-PMMA <sub>26k</sub> . ....	69
ABBILDUNG 34: ABHÄNGIGKEIT DER VISKOSITÄT VON PEO-B-PMMA LÖSUNGEN IN NMP VON DER ART DES SALZES, DER MOLMASSE DES COPOLYMERS UND DER COPOLYMERKONZENTRATION. VERWENDETE COPOLYMERE: PEO <sub>5k</sub> -B-PMMA <sub>26k</sub> (31 kDa) UND PEO <sub>5k</sub> -B-PMMA <sub>50k</sub> (50 kDa). WEITERE PROBENBESTANDTEILE: 0,1 % SALZ, 5 % WASSER. ....	70
ABBILDUNG 35: DLS ERGEBNISSE VON COPOLYMERLÖSUNGEN IN NMP, WELCHE 10 % PEO <sub>5k</sub> -B-PMMA <sub>26k</sub> , 5 % WASSER UND 0,1 % VERSCHIEDENER SALZE ENTHALTEN. AUSNAHMEN SIEHE LEGENDE. ....	72
ABBILDUNG 36: ABHÄNGIGKEIT DER MITTELS DLS GEMESSENEN PARTIKELGRÖÖE IN COPOLYMERLÖSUNGEN VON DER CuCl KONZENTRATION. LÖSUNGSZUSAMMENSETZUNG: 10 % PEO <sub>5k</sub> -B-PMMA <sub>26k</sub> , 5 % WASSER, LÖSEMittel NMP. ....	73
ABBILDUNG 37: PER DLS IN COPOLYMERLÖSUNGEN GEMESSENE PARTIKELGRÖÖE IN ABHÄNGIGKEIT VON DER COPOLYMERKONZENTRATION. LÖSUNGSZUSAMMENSETZUNG: VERSCHIEDENE KONZENTRATIONEN PEO <sub>5k</sub> -B-PMMA <sub>26k</sub> IN NMP, CuCl IN FESTEM VERHÄLTNIS ZUM COPOLYMER (1 % DER COPOLYMERMASSE), 5 % WASSER. ....	74
ABBILDUNG 38: PER DLS IN COPOLYMERLÖSUNGEN GEMESSENE PARTIKELGRÖÖE IN ABHÄNGIGKEIT VON DER MOLMASSE DES COPOLYMERS UND DER ART DES ZUGEgebenEN SALZES. LÖSUNGSZUSAMMENSETZUNG: 5 % BCP (31 kDa: PEO <sub>5k</sub> -B-PMMA <sub>26k</sub> , 55 kDa: PEO <sub>5k</sub> -B-PMMA <sub>50k</sub> ) IN NMP, 0,4 % CuCl ODER CuCl <sub>2</sub> , 1 % WASSER. ....	76
ABBILDUNG 39: PER DLS IN COPOLYMERLÖSUNGEN GEMESSENE PARTIKELGRÖÖE IN ABHÄNGIGKEIT VON DER MOLMASSE DES COPOLYMERS UND DER ART DES ZUGEgebenEN SALZES. LÖSUNGSZUSAMMENSETZUNG: 10 % BCP (31 kDa: PEO <sub>5k</sub> -B-PMMA <sub>26k</sub> , 55 kDa: PEO <sub>5k</sub> -B-PMMA <sub>50k</sub> ) IN NMP, 0,4 % CuCl ODER CuCl <sub>2</sub> , 1 % WASSER. ....	77
ABBILDUNG 40: PER DLS IN COPOLYMERLÖSUNGEN GEMESSENE PARTIKELGRÖÖE IN ABHÄNGIGKEIT VON DER MOLMASSE DES COPOLYMERS UND DER ART DES ZUGEgebenEN SALZES. LÖSUNGSZUSAMMENSETZUNG: 20 % BCP (31 kDa: PEO <sub>5k</sub> -B-	

PMMA <sub>26k</sub> , 55 kDa: PEO <sub>5k</sub> -B-PMMA <sub>50k</sub> ) IN NMP, 0,4 % CuCl <sub>2</sub> ODER CuCl <sub>2</sub> , 1 % WASSER. DIE DATEN DER PROBEN 55 kDa CuCl/CuCl <sub>2</sub> (SCHWARZ, BLAU) LIEGEN GRÖßENTEILS ÜBEREINANDER. ....	78
ABBILDUNG 41: ABHÄNGIGKEIT DER PER DLS GEMESSENEN PARTIKELGRÖÖE VON DER MOLMASSE DES EINGESETZTEN COPOLYMERS.	
PROBENZUSAMMENSETZUNG: 10 % PEO-B-PMMA, 5 % WASSER UND 0,1 % CuCl <sub>2</sub> IN NMP .....	79
ABBILDUNG 42: BEISPIELHAFTE DARSTELLUNG DER DEUTLICHEN SCHWANKUNGEN DER GEMESSENEN VISKOSITÄT BEI NIEDRIGEN SCHERGESCHWINDIGKEITEN. VERWENDETES COPOLYMER: PEO <sub>5k</sub> -B-PMMA <sub>26k</sub> .....	
80	
ABBILDUNG 43: PER DLS IN COPOLYMERLÖSUNGEN GEMESSENE PARTIKELGRÖÖE IN ABHÄNGIGKEIT VON DER COPOLYMERKONZENTRATION. LÖSUNGSZUSAMMENSETZUNG: VERSCHIEDENE KONZENTRATIONEN PEO <sub>5k</sub> -B-PMMA <sub>26k</sub> IN NMP, CuCl <sub>2</sub> IN FESTEM VERHÄLTNIß ZUM COPOLYMER (1 % DER COPOLYMERMASSE), 5 % WASSER. ZWEITER DATENSATZ (GESTRICHELT): SELBE PROBEN, ABER OHNE BERÜCKSICHTIGUNG DER JEWELIGEN PROBENVISKOSITÄT GEMESSEN.....	
81	
ABBILDUNG 44: DLS ERGEBNISSE VON COPOLYMERLÖSUNGEN IN NMP, WELCHE 10 % PEO <sub>5k</sub> -B-PMMA <sub>26k</sub> , 5 % WASSER UND 0,1 % VERSCHIEDENER SALZE ENTHALTEN. FARBIG: UNTER BERÜCKSICHTIGUNG DER JEWELIGEN PROBENVISKOSITÄT GEMESSEN; GRAU/TRANSPARENT: GEMESSEN UNTER ANNAHME DER LÖSEMITTELVISKOSITÄT ALS PROBENVISKOSITÄT .....	
82	
ABBILDUNG 45: DLS ERGEBNISSE DER NACH DEM LÖSEMITTELAUSTAUSCH ERHALTENEN SUSPENSIONEN MIT UND OHNE KUPFER(I)CHLORID. ....	
83	
ABBILDUNG 46: <sup>1</sup> H-NMR SPEKTREN VON PEO-B-PMMA PROBEN BEI ZUGABE UNTERSCHIEDLICHER SALZKONZENTRATIONEN UND – ARTEN. ....	
84	
ABBILDUNG 47: ÄNDERUNG DER CHEMISCHEN VERSCHIEBUNG DES PEO UND PMMA PEAKS IN ABHÄNGIGKEIT VOM VERHÄLTNIß VON Cu <sup>+</sup> -IONEN ZU COPOLYMERKETTEN. ....	
85	
ABBILDUNG 48: ABHÄNGIGKEIT DES VERHÄLTNIßES DER PEAKFLÄCHEN VON PEO UND PMMA ZUEINANDER VON DER ANZAHL AN Cu <sup>+</sup> -IONEN PRO COPOLYMERKETTE. ....	
85	
ABBILDUNG 49: VERGLEICH VON ATR-IR SPEKTREN VON REINEM PEO-B-PMMA (GRÜN) MIT DER UNTERSEITE (ROT) UND DER OBERSEITE (BLAU) EINER PVDF MEMBRAN, IN DER PEO-B-PMMA ALS ADDITIV EINGESETZT WURDE. ZUR EINFACHEREN ZUORDNUNG DER ABSORPTIONSBANDEN WURDEN SOLCHE, DIE AUS DEM COPOLYMER STAMMEN GRÜN MARKIERT, WÄHREND BANDEN AUS DEM PVDF SCHWARZ MARKIERT WURDEN. 1721 cm <sup>-1</sup> (A): C=O STRECKSCHWINGUNG (PMMA); 1403 cm <sup>-1</sup> (B): CH <sub>2</sub> DEFORMATIONSSCHWINGUNG (PVDF); 1101 cm <sup>-1</sup> (C): C-O-C STRECKSCHWINGUNG (PEO); 967 cm <sup>-1</sup> (D): O-CH <sub>3</sub> BEUGESCHWINGUNG (PMMA); 840 cm <sup>-1</sup> (E): C-F STRECKSCHWINGUNG (PVDF). ....	
86	
ABBILDUNG 50: ATR-IR SPEKTRUM VON PEO-B-PMMA LÖSUNGEN IN NMP MIT UND OHNE ZUSATZ VON KUPFER(I)CHLORID. ES SIND KEINE SIGNIFIKANTEN UNTERSCHIEDE ZU ERKENNEN. DEM BLOCKCOPOLYMER ZUZUORDNENDE WELLENZAHLEN SIND MARKIERT. ....	
87	
ABBILDUNG 51: VERGLEICH VON PERMEABILITÄT UND DEXTRAN-MWCO EINES TYPIS MEMBRAN, DER NUR PVP ALS HYDROPHILES ADDITIV ENTHÄLT MIT MEMBRANTYPEN, DIE ZUSÄTZLICH PEO-B-PMMA ("BCP") BZW. DAS COPOLYMER UND 0,42 % CuCl <sub>2</sub> („BCP/0,42% CuCl <sub>2</sub> “) ENTHALTEN. ....	
89	
ABBILDUNG 52: PERMEABILITÄT UND MWCO VON MEMBRANEN, DIE NEBEN PEO-B-PMMA VERSCHIEDENE SALZE ENTHALTEN. .	
90	
ABBILDUNG 53: SIEBKURVEN VON MEMBRANEN, DIE PEO-B-PMMA UND UNTERSCHIEDLICHE MENGEN FeCl <sub>2</sub> ENTHALTEN. DIE STANDARDABWEICHUNG IST GESTRICHELT DARGESTELLT. ES IST EIN KLARER EINFLUSS DER SALZKONZENTRATION IN DER GIEÖLÖSUNG AUF DEN MWCO DER RESULTIERENDEN MEMBRANEN ZU ERKENNEN.....	
91	



ABBILDUNG 54: AUFTRAGUNG DES DEXTRAN-MWCO DER RESULTIERENDEN MEMBRAN GEGEN DIE $\text{FeCl}_2$ -KONZENTRATION IN DER GIEßLÖSUNG (VGL. ABBILDUNG 53). ES SCHEINT EINE NÄHERUNGSWEISE LOGARITHMISCHE ABHÄNGIGKEIT ZU BESTEHEN. ....	92
ABBILDUNG 55: SIEBKURVEN VON MEMBRANEN, DIE PEO-B-PMMA UND UNTERSCHIEDLICHE MENGEN $\text{LiBr}$ ENTHALTEN. DIE STANDARDABWEICHUNG IST GESTRICHELT DARGESTELLT. ES SIND KEIN KLARER ZUSAMMENHANG ZWISCHEN DER $\text{LiBr}$ KONZENTRATION IN DER GIEßLÖSUNG UND DEM MWCO DER RESULTIERENDEN MEMBRAN SOWIE INSGESAMT NUR GERINGE UNTERSCHIEDE ZWISCHEN DEN MEMBRANTYPEN ZU ERKENNEN. ....	93
ABBILDUNG 56: SIEBKURVEN VON MEMBRANEN, DIE PEO-B-PMMA UND UNTERSCHIEDLICHE MENGEN $\text{CuCl}$ ENTHALTEN. DIE STANDARDABWEICHUNG IST GESTRICHELT DARGESTELLT. ES IST EINE ABHÄNGIGKEIT DES MWCO DER MEMBRAN VON DER SALZKONZENTRATION IN DER GIEßLÖSUNG ZU ERKENNEN, DIE VERSCHIEBUNG DER SIEBKURVE IST JEDOCH DEUTLICH GERINGER AUSGEPRÄGT ALS BEI $\text{FeCl}_2$ (VGL. ABBILDUNG 53).....	94
ABBILDUNG 57: SIEBKURVEN VON MEMBRANEN, DIE PEO-B-PMMA UND UNTERSCHIEDLICHE MENGEN $\text{AgNO}_3$ ENTHALTEN. DIE STANDARDABWEICHUNG IST GESTRICHELT DARGESTELLT. ERNEUT IST EINE ABHÄNGIGKEIT DES MWCO DER MEMBRAN VON DER SALZKONZENTRATION IN DER GIEßLÖSUNG ZU ERKENNEN, DIESE IST JEDOCH NICHT VOLLSTÄNDIG EINDEUTIG.....	95
ABBILDUNG 58: VERGLEICH DES MWCO UND DER PERMEABILITÄT VON IN DIESER ARBEIT HERGESTELLTEN MEMBRANEN MIT KOMMERZIELLEN REFERENZMEMBRANEN. ....	96
ABBILDUNG 59: PERMEABILITÄTSVERLUST DURCH KOMPAKTIERUNG IN ABHÄNGIGKEIT VON SALZGEHALT UND -ART IN DER GIEßLÖSUNG. ....	97
ABBILDUNG 60: VERÄNDERUNG DER PERMEABILITÄT WÄHREND DER EINLAUFPHASE. NACH VIER STUNDEN (SIEHE MARKIERUNG) WURDE DAS VERWENDETE WASSER GETAUSCHT. ....	99
ABBILDUNG 61: PERMEABILITÄT UND MWCO DER FÜR DIE FOULINGEXPERIMENTE EINGESETZTEN MEMBRANEN, GEMESSEN NACH DER EINLAUFPHASE. ....	102
ABBILDUNG 62: RELATIVE PERMEABILITÄT (AUF DEN WERT AM ENDE DER EINLAUFPHASE NORMIERT) IM ZEITLICHEN VERLAUF DES FOULINGEXPERIMENTES. ....	103
ABBILDUNG 63: VERÄNDERUNG DES MWCO DER VERSCHIEDENEN MEMBRANEN IM VERLAUF DES FOULINGEXPERIMENTES. DIE "PVP" MEMBRANEN WURDEN VERMUTLICH WÄHREND DES ERSTEN RÜCKSPÜLENS MECHANISCH BESCHÄDIGT. ....	105
ABBILDUNG 64: KUMULATIVES PORENVOLUMEN IN ABHÄNGIGKEIT VOM PORENDURCHMESSER, BASIEREND AUF GASADSORPTIONS UND -DESORPTIONSMESSUNGEN.....	106
ABBILDUNG 65: AUFTRAGUNG DER ZUNAHME DES GESAMTPORENVOLUMENS IN JEDEM DATENPUNKT IN ABHÄNGIGKEIT VOM PORENDURCHMESSER.....	107
ABBILDUNG 66: ANTEIL DES PORENVOLUMENS IN ABHÄNGIGKEIT VOM PORENDURCHMESSER, BASIEREND AUF GASADSORPTIONS UND -DESORPTIONSMESSUNGEN. ....	108
ABBILDUNG 67: REM AUFNAHMEN DES QUERSCHNITTS EINER MEMBRAN MIT PEO-B-PMMA UND 0,42 % $\text{CuCl}$ ALS ADDITIV (LINKS) UND EINER UNTER GLEICHEN BEDINGUNGEN HERGESTELLTEN MEMBRAN, DIE AUSSCHLIEßLICH PVP ALS ADDITIV ENTHÄLT (RECHTS). ....	109
ABBILDUNG 68: REM AUFNAHMEN VON DER OBERFLÄCHE EINER MEMBRAN MIT PEO-B-PMMA UND 0,42 % $\text{CuCl}$ ALS ADDITIV (LINKS) UND EINER UNTER GLEICHEN BEDINGUNGEN HERGESTELLTEN MEMBRAN, DIE AUSSCHLIEßLICH PVP ALS ADDITIV ENTHÄLT (RECHTS). ....	109

ABBILDUNG 69: AFM AUFNAHME EINER TROCKENEN MEMBRAN MIT 1 % PVP, 1 % PEO-B-PMMA UND 0,42 % CuCl ALS ADDITIV („BCP/0,42% CuCl“ WIE IN 5.3 BESCHRIEBEN). DARGESTELLT SIND DIE GEMESSENEN HÖHENDATEN. ....	111
ABBILDUNG 70: AFM AUFNAHME EINER TROCKENEN MEMBRAN MIT 1 % PVP, 1 % PEO-B-PMMA UND 0,42 % CuCl ALS ADDITIV („BCP/0,42% CuCl“ WIE IN 5.3 BESCHRIEBEN). DARGESTELLT SIND DIE GEMESSENEN HÖHENDATEN. ....	111
ABBILDUNG 71: AFM AUFNAHME EINER TROCKENEN MEMBRAN MIT 1 % PVP, 1 % PEO-B-PMMA UND 0,42 % CuCl ALS ADDITIV („BCP/0,42% CuCl“ WIE IN 5.3 BESCHRIEBEN). DARGESTELLT IST DAS PHASENSIGNAL. ....	112
ABBILDUNG 72: AFM AUFNAHME EINER MEMBRAN MIT 1 % PVP, 1 % PEO-B-PMMA UND 0,42 % CuCl ALS ADDITIV („BCP/CuCl“ WIE IN 5.3 BESCHRIEBEN), UNTER WASSER GEMESSEN. ....	113
ABBILDUNG 73: AFM AUFNAHME EINER TROCKENEN MEMBRAN MIT 1 % PVP ALS ADDITIV („PVP“ WIE IN 5.3 BESCHRIEBEN) ..	113
ABBILDUNG 74: QUERSCHNITT DURCH DIE MITTELS AFM ERMITTELTEN HÖHENPROFILE DER "PVP" UND "BCP/0,42% CuCl"-MEMBRANPROBEN (BEIDE IM TROCKENEN ZUSTAND GEMESSEN). ....	114
ABBILDUNG 75: BEISPIEL EINER TEM-AUFNAHME MIT 20.000-FACHER VERGRÖßERUNG (BILDGRÖßE: 6*6 µm). DER COPOLYMERFILM, AUS DEM DIESE PROBE ENTNOMMEN WURDE, WURDE AUS EINER GIEßLÖSUNG HERGESTELLT, DIE 25 % PEO <sub>5k</sub> -B-PMMA <sub>26k</sub> IN EINEM LÖSEMittelGEMISCH VON 50 % THF UND 50 % ETHANOL ENTHIELT (LÖSUNG NUMMER 5 IN TABELLE 5).....	115
ABBILDUNG 76: BEISPIEL EINER TEM-AUFNAHME MIT 200.000-FACHER VERGRÖßERUNG (BILDGRÖßE: 600*600 nm). ES WURDE DERSELBE COPOLYMERFILM VERWENDET WIE IN ABBILDUNG 75. ....	115
ABBILDUNG 77: RASTERKRAFTMIKROSKOPIEBILD DER OBERFLÄCHE EINER KOMPOSITMEMBRAN, DEREN GIEßLÖSUNG CuCl ENTHIELT. ZUSAMMENSETZUNG DER GIEßLÖSUNG: 20 % PEO <sub>5k</sub> -B-PMMA <sub>50k</sub> , 3 % CuCl, 77 % THF. ....	116
ABBILDUNG 78: RASTERKRAFTMIKROSKOPIEBILD DER OBERFLÄCHE EINER KOMPOSITMEMBRAN, DEREN GIEßLÖSUNG KEIN SALZ ENTHIELT. ZUSAMMENSETZUNG DER GIEßLÖSUNG: 20 % PEO <sub>5k</sub> -B-PMMA <sub>50k</sub> , 80 % THF. ....	117
ABBILDUNG 79: RÜCKHALT FÜR PEG 100 kDa UND WASSERPERMEABILITÄT VON MEMBRANEN, DIE PER NIPS AUS PEO-B-PMMA HERGESTELLT WURDEN. ....	118
ABBILDUNG 80: VERGLEICH DES MWCO UND DER WASSERPERMEABILITÄT VON MEMBRANEN, DIE AUS PEO-B-PMMA MITTELS NIPS HERGESTELLT WURDEN MIT KOMMERZIELLEN MEMBRANEN UND EBENFALLS FÜR DIESE ARBEIT HERGESTELLTEN MEMBRANEN AUS PVDF, IN DENEN PEO-B-PMMA ALS ADDITIV EINGESETZT WURDE.....	119
ABBILDUNG 81: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG EINER PEO-B-PMMA MIZELLE, DIE SICH AUFGRUND DER ZUSÄTZLICHEN TRIEBKRAFT VON VERBRÜCKENDEN PEO-METALL KOMPLEXEN GEBILDET HAT. DIE GENAUE ART UND ANORDNUNG DER KOMPLEXE IST NICHT BEKANNT, DIE DARSTELLUNG DIENT NUR ZUR ILLUSTRATION DER HYPOTHESE.....	122
ABBILDUNG 82: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG EINER PEO-B-PMMA MIZELLE, DIE SICH AUFGRUND DER ZUSÄTZLICHEN TRIEBKRAFT VON VERBRÜCKENDEN PEO-METALL KOMPLEXEN UND DER ANWESENHEIT VON WASSER GEBILDET HAT .....	123
ABBILDUNG 83: VISKOSITÄT VON PEO <sub>5k</sub> -B-PMMA <sub>26k</sub> LÖSUNGEN IN NMP, WIE SIE FÜR DIE DLS VERWENDET WURDEN. ROT: OBERER GRENZWERT DER PROBENVISKOSITÄT, BASIEREND AUF DER EMPFEHLUNG DES GERÄTEHERSTELLERS (3-FACHER WERT DER LÖSEMittelVISKOSITÄT). ....	128
ABBILDUNG 84: ABHÄNGIGKEIT DES PARTIKELDURCHMESSERS IN DLS PROBEN VON DER CuCl-KONZENTRATION. LÖSUNGSZUSAMMENSETZUNG: 10 % PEO <sub>5k</sub> -B-PMMA <sub>26k</sub> , 5 % WASSER, LÖSEMittel NMP. ....	132

ABBILDUNG 85: GEMEINSAME AUFTRAGUNG DES PEAKFLÄCHENVERHÄLTNISSSES ZWISCHEN PEO UND PMMA AUS DEN $^1\text{H}$ -NMR EXPERIMENTEN (SIEHE KAPITEL 5.2.3) UND DEN IN DEN DLS EXPERIMENTEN GEMESSENEN PARTIKELDURCHMESSERN (SIEHE KAPITEL 5.2.2.2) GEGEN DIE KONZENTRATION VON $\text{Cu}^+$ -IONEN PRO COPOLYMERKETTE. ....	135
ABBILDUNG 86: HYPOTHESE ZUM MECHANISMUS, DURCH DEN IN DER GIEßLÖSUNG VORHANDENE COPOLYMERMIKELLEN DIE POROSITÄT UND DIE PORENGRÖßE IN DER SELEKTIVEN SCHICHT BEEINFLUSSEN KÖNNTEN. DIE SKIZZE ZEIGT DEN QUERSCHNITT DER SELEKTIVEN SCHICHT EINER MEMBRAN IN VERSCHIEDENEN STADIEN DER PHASENSEPARATION. A) WÄHREND UND NACH DEM AUSSTREICHEN DER GIEßLÖSUNG NIMMT DIE PROTOMEMBRAN WASSER AUS DER LUFT AUF B) ZUSTAND VOR BEGINN DES AUSFÄLLENS: EINIGE COPOLYMERMIKELLEN BEFINDEN SICH AN DER (SOEBEN DURCH EINTAUCHEN DES POLYMERFILMS IN DAS FÄLLUNGSBAD ENTSTANDENEN) PROTOMEMBRAN-WASSER PHASENGRENZFLÄCHE C) ANFANG DES AUSFÄLLENS: UNTER REDUZIERUNG DER FREIEN ENTHALPIE ORIENTIEREN SICH DIE AN DER PHASENGRENZFLÄCHE BEFINDLICHEN PMMA-BLÖCKE SOWEIT MÖGLICH IN RICHTUNG DER ENTSTEHENDEN POLYMERREICHEN PHASE, WÄHREND SICH DIE PEO-BLÖCKE IN RICHTUNG DER WÄSSRIGEN, BZW. POLYMERARMEN PHASE AUSRICHTEN. HIERBEI WERDEN DIE MIKELLEN ZERSTÖRT. D) ZUSTAND AM ENDE DES AUSFÄLLENS: AN STELLE DER COPOLYMERMIKELLEN (POSITION GESTRICHELT MARKIERT) BEFINDEN SICH NUN POREN, DEREN GRÖßE UND ANZAHL DURCH DIE GRÖßE UND ANZAHL DER MIKELLEN BEEINFLUSST WURDE, UND DEREN WÄNDE DURCH PEO KETTEN HYDROPHIL SIND. ANSONSTEN ENTSPRICHT DIE PORENSTRUKTUR DER FÜR DEN NIPS-PROZESS TYPISCHEN ANISOTROPEN STRUKTUR. ....	139
ABBILDUNG 87: PERMEABILITÄTSVERRINGERUNG DURCH KOMPAKTIERUNG ÜBER DIE ERSTEN 24 H. ....	143
ABBILDUNG 88: FARBVERGLEICH VERSCHIEDENER MEMBRANEN: DIE ZUGABE VON $\text{CuCl}_2$ ZUR GIEßLÖSUNG RESULTIERT IN EINER LEICHT BLÄULICHEN, DIE ZUGABE VON $\text{FeCl}_2$ IN EINER BRAUNEN MEMBRAN. EINE ANSONSTEN VERGLEICHBARE MEMBRAN OHNE SALZZUGABE ("PVP") DIENT ZUM VERGLEICH. ....	147
ABBILDUNG 89: QUERSCHNITT EINER COPOLYMERMEMBRAN AUS PS-B-P4VP, ZUR DEMONSTRATION DES BEFÜRCHTETEN VERHALTENS. UNTER EINER DÜNNEN, HOCH GEORDNETEN SCHICHT IST EINE SCHWAMMARTIGE STRUKTUR ZU ERKENNEN, DIE AN DEN QUERSCHNITT TYPISCHER ANISOTROPER MEMBRANEN ERINNERT. [15].....	151
ABBILDUNG 90: RELATIVE PERMEABILITÄT (AUF DEN WERT AM ENDE DER EINLAUFPHASE NORMIERT) IM ZEITLICHEN VERLAUF DES GESAMTEN FOULINGEXPERIMENTES. DIE NACH DEM ZWEITEN FOULINGDURCHGANG (ÜBER 16 H) ERHALTENEN ERGEBNISSE ÄHNELN DEN IM ERSTEN TEIL DES EXPERIMENTES ERHALTENEN ERGEBNISSEN STARK, SIND ABER AUFGRUND DER DEUTLICHEN ÄNDERUNG DES MWCO EINIGER PROBEN NICHT VERGLEICHBAR. ....	175
ABBILDUNG 91: AFM AUFNAHME EINER PER SPIN-COATING HERGESTELLTEN COPOLYMERKOMPOSITMEMBRAN AUS $\text{PEO}_{5k}$ -B- $\text{PMMA}_{50k}$ . BEI DIESER PROBE WURDE AN STELLE VON THF TOLUOL ALS LÖSEMittel EINGESETZT. MIT DIESEM LÖSEMittel KONNTE KEINE GEORDNETE PORENSTRUKTUR ERHALTEN WERDEN. ....	176
ABBILDUNG 92: AFM AUFNAHME EINER PER SPIN-COATING HERGESTELLTEN COPOLYMERKOMPOSITMEMBRAN AUS $\text{PEO}_{5k}$ -B- $\text{PMMA}_{50k}$ . BEI DIESER PROBE WURDE EINE HÖHERE COPOLYMERKONZENTRATION IN DER BESCHICHTUNGSLÖSUNG VERWENDET (30 % STATT 20 %). HIER WERDEN NEBENEINANDER KLEINE UND DEUTLICH GRÖßERE POREN ERHALTEN. ....	176
ABBILDUNG 93: AFM AUFNAHME EINER PER SPIN-COATING HERGESTELLTEN COPOLYMERKOMPOSITMEMBRAN AUS $\text{PEO}_{5k}$ -B- $\text{PMMA}_{50k}$ . ES HANDELT SICH UM DIESELBE PROBE, DIE AUCH IN KAPITEL 5.4.2, ABBILDUNG 77 DARGESTELLT WURDE. DURCH DIE GERINGERE VERGRÖßERUNG DIESER ABBILDUNG IST ZU ERKENNEN, DASS DIE BEOBACHTETE GEORDNETE STRUKTUR GLEICHFÖRMIG ÜBER EINEN WEITEN BEREICH DER PROBE HINWEG BESTEHT. ....	177

## 9.2 Verwendete Chemikalien

Name	Lieferant	Reinheit
Aluminumoxid, neutral	Sigma-Aldrich	
2-Bromisobutyrobromid	Aldrich	98 %
Chloroform-d1	Deutero	99,8 %
<u>Dextran</u>		
100	Serva	
200	Serva	
500	Serva	
2000	Fluka	
Dichlormethan	VWR Chemicals	99 %
1,4-Dioxan	AppliChem	99 %
Eisen(II)chlorid	Acros	97 %
Eisen(III)chlorid	Sigma-Aldrich	97 %
Hexan	Merck	≥ 96 %
Kupfer(I)chlorid	Acros	99,99 %
Kupfer(I)bromid	Aldrich	99,999 %
Lithiumbromid	Acros	≥ 99 %
Methylmethacrylat	Aldrich	99 %
N,N,N',N'',N''-Pentamethyldiethylentriamin (PMDETA)	Aldrich	99 %
Natriumazid	Sigma-Aldrich	≥ 99,5 %
N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP)	Merck	≥ 99,5 %
Polyethylenoxidmethylether M <sub>n</sub> = 4677 g·mol <sup>-1</sup> , d = 1,13 und M <sub>n</sub> ~ 20.000 g·mol <sup>-1</sup> , verschiedene Chargen	Aldrich	≥ 95 %
PVDF Solef® 6010	Solvay	
PVP K90	Fluka	
Triethylamin	Aldrich	

### 9.3 Verwendete kommerzielle Referenzmembranen

<b>Membran Name</b>	<b>Dextran MWCO [kDa]</b>	<b>Wasser Permeabilität [L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>·bar<sup>-1</sup>]</b>
<b>Früher in der TC II Gruppe gemessen [92]</b>		
PES 5	7	8
PES 10	42	100
PES 30	90	200
PES 50	95	500
PES 100	350	760
<b>Herstellerdatenblatt / Literaturdaten</b>		
<b>Microdyn-NADIR® [93,94]</b>		
UF-PES-004H	4	16
C005F	5	38
C010F	10	43
UC030	30	100
UP150	150	286
<b>Merck Millipore [95]</b>		
Biomax PB 5000	10	51
Biomax PB 8000	18	145
Biomax PB 10000	15	392
Biomax PB 30000	70	544
Biomax PB 50000	95	689
Biomax PB 20000	10	131
Biomax PB 30000	30	312
PLBC	3	15
PLCC	5	22
PLGC	10	109
PLTK	30	363
PLHK	100	435

## 9.4 Zusätzliche Abbildungen

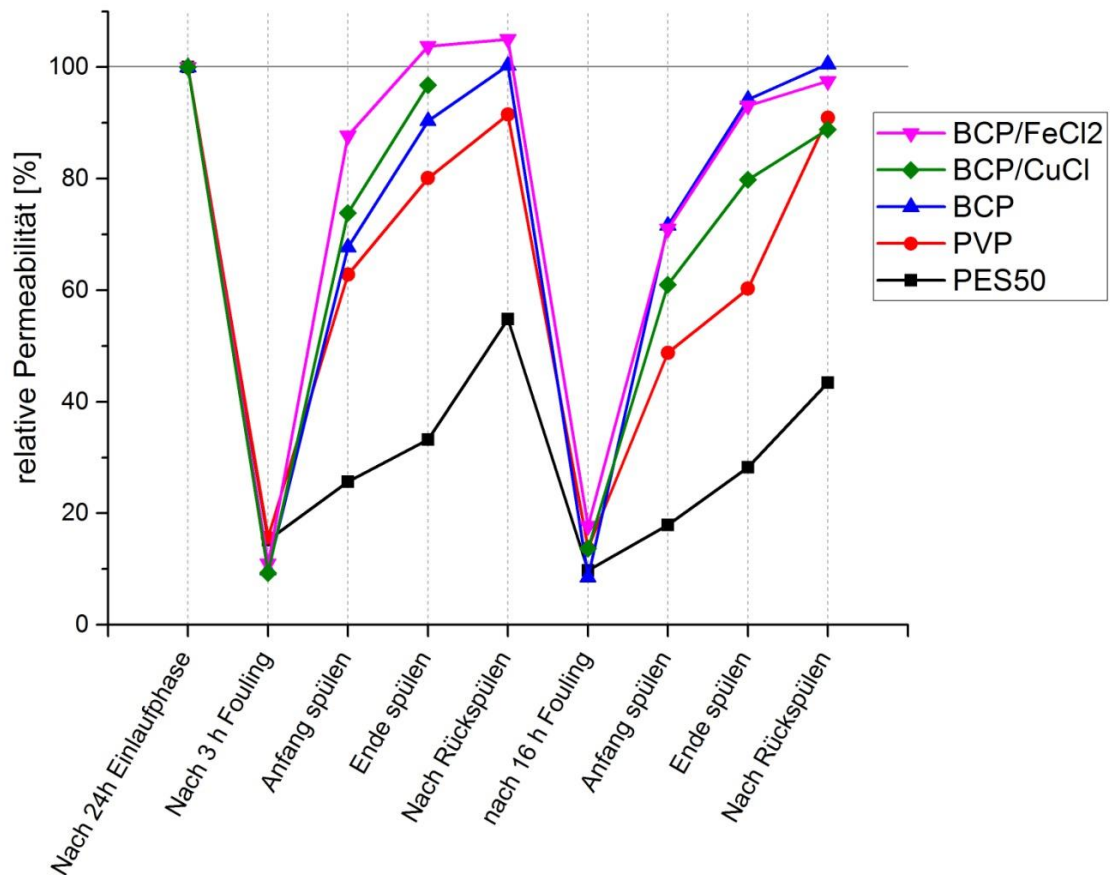


Abbildung 90: Relative Permeabilität (auf den Wert am Ende der Einlaufphase normiert) im zeitlichen Verlauf des gesamten Foulingexperimentes. Die nach dem zweiten Foulingdurchgang (über 16 h) erhaltenen Ergebnisse ähneln den im ersten Teil des Experimentes erhaltenen Ergebnissen stark, sind aber aufgrund der deutlichen Änderung des MWCO einiger Proben nicht vergleichbar.

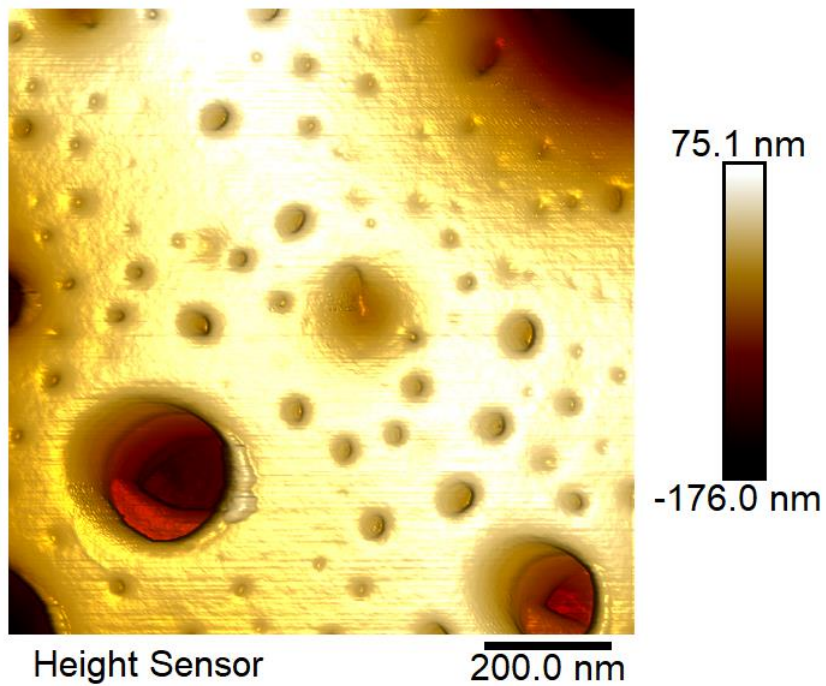


Abbildung 91: AFM Aufnahme einer per Spin-Coating hergestellten Copolymerkompositmembran aus  $\text{PEO}_{5k}\text{-}b\text{-PMMA}_{50k}$ . Bei dieser Probe wurde an Stelle von THF Toluol als Lösemittel eingesetzt. Mit diesem Lösemittel konnte keine geordnete Porenstruktur erhalten werden.

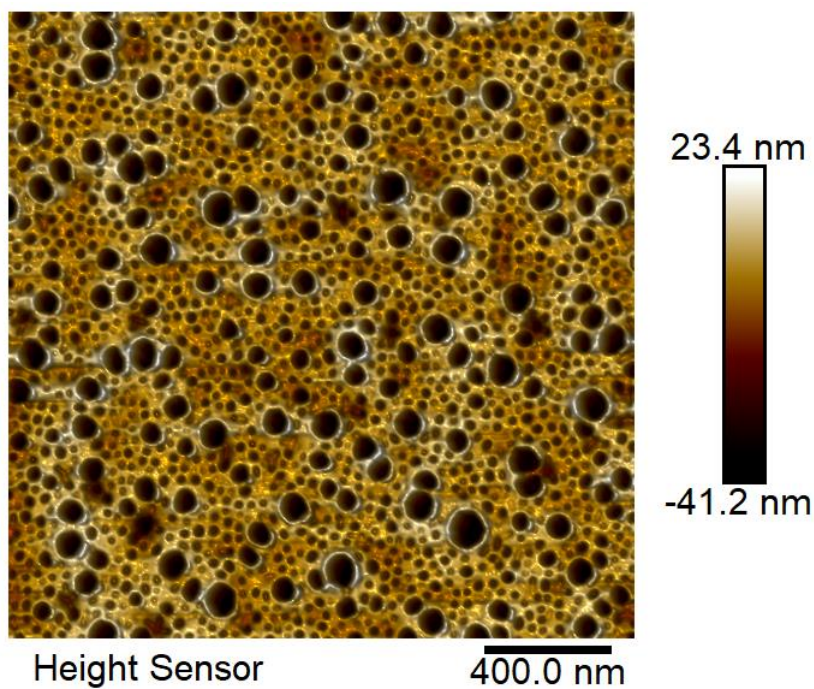


Abbildung 92: AFM Aufnahme einer per Spin-Coating hergestellten Copolymerkompositmembran aus  $\text{PEO}_{5k}\text{-}b\text{-PMMA}_{50k}$ . Bei dieser Probe wurde eine höhere Copolymerkonzentration in der Beschichtungslösung verwendet (30 % statt 20 %). Hier werden nebeneinander kleine und deutlich größere Poren erhalten.

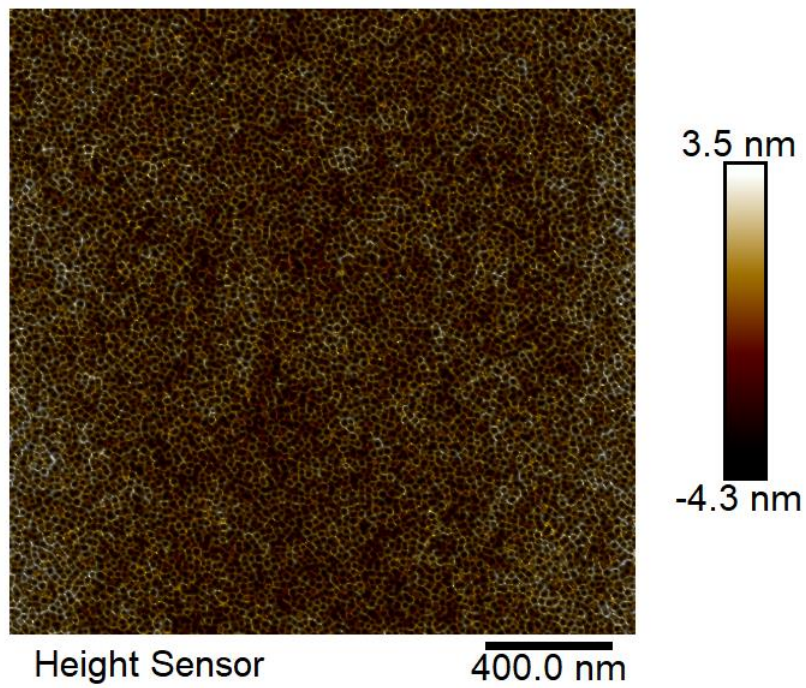


Abbildung 93: AFM Aufnahme einer per Spin-Coating hergestellten Copolymerkompositmembran aus  $\text{PEO}_{5k}\text{-}b\text{-PMMA}_{50k}$ . Es handelt sich um dieselbe Probe, die auch in Kapitel 5.4.2, Abbildung 77 dargestellt wurde. Durch die geringere Vergrößerung dieser Abbildung ist zu erkennen, dass die beobachtete geordnete Struktur gleichförmig über einen weiten Bereich der Probe hinweg besteht.



## 9.5 Lebenslauf

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.

## 9.6 Erklärung

Hiermit bestätige ich, die vorliegende Arbeit selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln und Quellen angefertigt zu haben, sowie alle wörtlich oder inhaltlich übernommenen Stellen als solche gekennzeichnet zu haben. Außerdem versichere ich, dass ich diese oder eine ähnliche Arbeit noch nicht bei einer anderen Universität eingereicht habe.

Essen, den 02.02.18

---

Jens Meyer